

Ab-initio-Untersuchungen zu den statischen und dynamischen Eigenschaften der IV-VI-Ferroelektrika GeTe und SnTe



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II — Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Michael Sinzinger
aus Ihrlerstein

2001

Promotionsgesuch eingereicht am 27.11.2001
Termin der mündlichen Prüfung: 31.01.2002

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Christian Back
1. Gutachter:	Prof. Dr. Dieter Strauch
2. Gutachter:	Prof. Dr. Gustav Obermair
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Matthias Brack

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Dieter Strauch angeleitet.

*Versuch nicht, ein Mann des Erfolgs zu werden.
Werde lieber ein Mann von Wert!*

(Albert Einstein)

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	v
1 Gitterstrukturen	1
1.1 NaCl-Struktur (β -Struktur)	1
1.2 A7-Struktur (α -Struktur)	2
2 Theoretische Grundlagen I: Grundzustandsrechnungen	7
2.1 Der Hamiltonoperator im Festkörper	7
2.2 Behandlung des elektronischen Problems in der Dichtefunktionaltheorie	9
2.3 Pseudopotentiale und Lokale-Dichte-Näherung	12
2.3.1 Beschreibung der Elektron-Ion-Wechselwirkung durch Pseudopotentiale	12
2.3.2 Die Lokale-Dichte-Näherung (LDA) für das XC-Potential . . .	16
2.4 Impulsraumdarstellung des Kohn-Sham-Zyklusses und der Gesamtenergie	19
3 Strukturelle und elektronische Eigenschaften	25
3.1 Konstruktion der Pseudopotentiale und Konvergenzbetrachtungen . .	25
3.2 Strukturelle Eigenschaften der β -Phase von GeTe und SnTe	32
3.3 Strukturelle Eigenschaften der α -Phase von GeTe und SnTe	34
3.4 Elektronische Eigenschaften	40

4	Theoretische Grundlagen II: Gitterdynamik in harmonischer Näherung	49
4.1	Bewegungsgleichungen in der harmonischen Näherung; Ortsraum- kraftkonstanten	49
4.2	Darstellung in Normalkoordinaten; dynamische Matrix	52
4.3	Berechnung des elektronischen Teils der dynamischen Matrix	54
4.4	Berechnung des ionischen Teils der dynamischen Matrix	56
4.5	Fourier-Interpolation der dynamischen Matrizen	60
5	Gitterdynamik von GeTe und SnTe für $T = 0$	61
5.1	Allgemeine Vorbetrachtungen zur Gitterdynamik der IV-VI-Verbindungen	61
5.2	Ergebnisse für SnTe	63
5.3	Ergebnisse für GeTe	73
6	Anharmonische Effekte in der Gitterdynamik von SnTe	85
6.1	Theorie der anharmonischen Phonon-Phonon-Wechselwirkung	86
6.1.1	Der anharmonische Hamiltonoperator	86
6.1.2	Die Ein-Phonon-Green-Funktion	90
6.1.3	Störungsrechnung für die Ein-Phonon-Green-Funktion	92
6.1.4	Auswertung der niedrigsten Terme der Störungsreihe	100
6.1.5	Auswertung der anharmonischen Ein-Phonon-Green-Funktion	102
6.2	Berechnung der Kopplungskoeffizienten dritter Ordnung	105
6.2.1	Berechnung der dynamischen Tensoren dritter Ordnung	105
6.2.2	Interpolation der dynamischen Tensoren dritter Ordnung	110
6.3	Berechnung der Kopplungskoeffizienten vierter Ordnung	113
6.3.1	Symmetrieeigenschaften der Tensoren $\mathbf{D}^4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, 0, 0)$	114

6.3.2	Reduktion und Interpolation der $\mathbf{D}^4(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0)$	118
6.3.3	Frozen-Phonon-Berechnung der Parameter der Tensoren $\mathbf{D}^4(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0)$	120
6.4	Ergebnisse: Temperaturabhängige Linienverschiebungen am Gamma- punkt in SnTe	129
Zusammenfassung und Ausblick		147
Anhang		155
A	Parameter der verwendeten Pseudopotentiale	155
B	Details zur Auswertung der Selbstenergie-Beiträge	157
C	Stützstellen für die Interpolation der dynamischen Tensoren dritter Ordnung	162
D	Details und Ergebnisse der Berechnung der Tensoren $\mathbf{D}^4(\bar{\mathbf{q}}_i \ (-\bar{\mathbf{q}}_i) \ 0 \ 0)$	163
E	Ergebnisse erster Molekulardynamik-Rechnungen	174
Literaturverzeichnis		181
Literaturverzeichnis		181
Dank		193

Einleitung

Das Phänomen der Ferroelektrizität wurde in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts an Seignettesalz ($\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) zum ersten Mal beobachtet. In der Folgezeit wurde es in einigen wenigen weiteren Substanzen nachgewiesen. In einem frühen Stadium der Untersuchungen versuchte man, es mit jeweils ganz speziellen Eigenschaften dieser Stoffe zu erklären. Nahezu alle der damals bekannten Materialien wiesen eine sehr komplexe Struktur auf, dadurch erschien ein theoretischer Zugang schwierig.

Der wesentliche Durchbruch ergab sich erst 1960 mit der historischen Arbeit von W. COCHRAN ([Coc60]). Hier wurde erstmals der fundamentale Zusammenhang des ferroelektrischen Phasenübergangs mit der Gitterdynamik hergestellt: Der Übergang wurde als Ergebnis der Instabilität des Kristalls gegenüber einer Schwingungsmode, der “weichen Mode”, identifiziert. Daraus resultierte ein einheitliches mikroskopisches Bild für dieses Phänomen in allen ferroelektrischen Materialien unabhängig von ihrer bisweilen sehr komplizierten Kristallstruktur. Weiter zeigte sich, dass die Ferroelektrizität nur eine Klasse allgemeiner struktureller Phasenübergänge darstellt (Ordnungs-Unordnungs-Übergänge sollen in der vorliegenden Arbeit nicht diskutiert werden). Mittlerweile sind sehr viele Substanzen bekannt, die einen ferroelektrischen Phasenübergang zeigen. Diese Vielfalt kann jedoch geschlossen mit der Theorie der weichen Moden beschrieben werden.

Technologisch finden Ferroelektrika seit langem vielfältige Anwendungen (siehe z. B. das Kapitel 16 in [Lin77]). Gerade in jüngster Zeit treten sie wieder in der Diskussion um die Entwicklung nichtflüchtiger Speicher in Erscheinung ([Sie01]). Das Marktvolumen für ferroelektrische Speicher (FRAMs) wird für das Jahr 2005 auf 10–15 Milliarden Dollar geschätzt, viele namhafte Vertreter der Halbleiterbranche investieren in ihre Entwicklung.

Der ferroelektrische Phasenübergang ist also, wie gesehen, eng mit der Dynamik einer Mode des Gitters verbunden. Da es sich um einen temperaturinduzierten Übergang handelt, ist das Verständnis der Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz dieser Mode im Rahmen einer mikroskopischen Theorie ein wesentliches Ziel der theoretischen Untersuchungen zur Ferroelektrizität. Diesem ist die vorliegende Arbeit gewidmet.

Zur Beschreibung von Temperatureffekten in der Gitterdynamik ist die Kenntnis der anharmonischen Effekte im Phononensystem des Kristalls notwendig. Die Theorie dieser anharmonischen Wechselwirkungen wurde in den sechziger Jahren, unter anderem in den Arbeiten von R. A. COWLEY (z. B. in [Cow63]), durch eine Übertragung der Methoden der Quantenfeldtheorie auf das System wechselwirkender Phononen wesentlich vorangetrieben. Die sehr erfolgreichen Rechnungen dieser Jahre basierten alle auf der Verwendung von Modellpotentialen, deren Parameter an experimentelle Daten angepasst werden mussten. Dies stellt eine nicht vollkommen befriedigende Situation dar, da unklar bleibt, bis zu welchem Grad die gefundenen Resultate und ihre Übereinstimmung mit Messungen gerade von dieser Anpassung herrühren. So formulierte Cowley auch in [Cow66]:

“... Without doubt at present the major difficulty in calculating anharmonic effects for real crystals lies in the determination of the coefficients of these expansions. The most satisfactory approach would be to calculate them from first principles, namely the electron band structure of the crystal. Since the dispersion relations of only a few simple metals have been obtained in this way, the calculation of the anharmonic coefficients is very difficult and few attempts have been made to do this.”

Daran hat sich seit dieser Zeit ganz Wesentliches geändert. Zwar bleibt die parameterfreie Berechnung anharmonischer Kopplungskoeffizienten ein schwieriges Unterfangen, ist aber in den Bereich des Machbaren gerückt. Die Grundlage dafür bildet ein weiterer Meilenstein der Festkörpertheorie, welchen ebenfalls die Sechziger hervorgebracht haben: Die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT), vorgestellt im Jahr 1964 in der Arbeit von P. HOHENBERG und W. KOHN ([Hoh64]), und der darauf fußende *Kohn-Sham-Formalismus* ([Kohn65]) führten zur Entwicklung leistungsfähiger Methoden für die Ab-initio-Berechnung des Grundzustands des Elektronensystems in Atomen, Molekülen und Festkörpern. Die Leistungen dieser Theorie wurden im Jahr 1998 durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie an Walter Kohn und John A. Pople gewürdigt. Aus der DFT entwickelten sich zunächst Methoden zur Berechnung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Festkörpers, welche als Eingabe lediglich die Atomsorten der Konstituenten des Gitters benötigen. Die Implementierung einer Störungstheorie im Rahmen der DFT durch S. BARONI und Mitarbeiter ([Bar87]) im Jahre 1987 erlaubte die Ab-initio-Berechnung des harmonischen Phononenspektrums von im Prinzip beliebigen Kristallen. Einen Schritt weiter führte die Anwendung des so genannten $(2n + 1)$ -Theorems in dieser Dichtefunktional-Störungstheorie ([Gon89, Deb94, Schm96]). Damit war erstmals eine parameterfreie Berechnung von anharmonischen Phonon-Kopplungskoeffizienten möglich. Dies soll in der vorliegenden Dissertation weitergeführt werden.

Die prominentesten Vertreter der Ferroelektrika in heutigen Anwendungen stellen die Perovskite ABO_3 dar. Sowohl die Sauerstoffatome als auch die Übergangselemente, welche die B-Positionen besetzen, bereiten in vielen gegenwärtigen Implementierungen der DFT beachtliche Schwierigkeiten, insbesondere hinsichtlich der Größe der benötigten Basissätze. Als wesentlich einfacher handhabbare Systeme für eine erste theoretische Ab-initio-Untersuchung erweisen sich die Telluride der Gruppe-IV-Atome. Sie liegen in ihrer paraelektrischen Hochtemperaturphase in der Kochsalzstruktur vor, können also mit einer Basis aus nur zwei Atomen beschrieben werden. In der Reihe PbTe – SnTe – GeTe findet man mit abnehmender Masse des Gruppe-IV-Atoms ein zunehmend stärker ausgeprägtes ferroelektrisches Verhalten: Bleitellurid (PbTe) bleibt bis zu $T = 0\text{K}$ in seiner paraelektrischen Struktur. Zinntellurid (SnTe) zeigt bei einer kritischen Temperatur um $T_c = 125\text{K}$ einen strukturellen Übergang in eine rhomboedrisch verzerrte ferroelektrische Phase, Germaniumtellurid (GeTe) weist denselben Übergang bereits bei $T_c \approx 700\text{K}$ auf. Die beiden letztgenannten Substanzen bieten sich also für die angestrebten Rechnungen an.

Der theoretischen Untersuchung stehen auf experimenteller Seite größere Schwierigkeiten hinsichtlich der Reinheit von Proben dieser Kristalle gegenüber; dies wird sich an einigen Stellen als Problem für die Diskussion der gefundenen theoretischen Resultate erweisen. Insgesamt liegen relativ wenige experimentelle Arbeiten zur Gitterdynamik von GeTe und SnTe vor. Inspiriert wurde die vorliegende Dissertation durch Resultate aus inelastischer Neutronenstreuung für die Temperaturabhängigkeit der Frequenz der transversal-optischen Mode am Gammapunkt von SnTe ([Paw66]). Das Weichwerden dieser Mode führt zum strukturellen Übergang in SnTe .

Diese Messungen von G. S. PAWLEY und Mitarbeitern wurden bereits im Jahr 1966 vorgestellt. Trotzdem liegt bisher keine entsprechende theoretische Untersuchung vor. Ab-initio-Rechnungen wurden bislang nur für anharmonische Linienverschiebungen in schwach anharmonischen Systemen wie etwa den kovalent gebundenen Gruppe-IV-Halbleitern Silizium, Germanium und der Diamantstruktur des Kohlenstoffs ([Lan99]) und den III-V-Halbleitern ([Deb99]) veröffentlicht. In SnTe ist demgegenüber ein deutlich ausgeprägteres anharmonisches Verhalten zu erwarten. Auch die Frage, ob hier derselbe Zugang zu den anharmonischen Effekten adäquat ist, soll diskutiert werden.

Vor der Betrachtung der anharmonischen Effekte ist eine profunde Kenntnis der strukturellen und elektronischen Eigenschaften und der harmonischen Dynamik des Phononensystems nötig. Hierzu existieren bislang nur sehr wenige theoretische Arbeiten. So befasst sich der erste Teil der durchgeführten Rechnungen mit einer umfassenden Analyse und Gegenüberstellung dieser Eigenschaften. Der zweite Teil ist dann der Untersuchung der anharmonischen Effekte gewidmet. Damit gliedert sich diese Arbeit wie folgt:

In *Kapitel 1* werden zunächst die beiden betrachteten Gitterstrukturen und experimentelle Befunde zum strukturellen Phasenübergang zwischen diesen vorgestellt.

Kapitel 2 beschreibt die Grundzüge der theoretischen Methode zur Untersuchung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Festkörpers, also die Dichtefunktionaltheorie und ihre Implementierung.

Die Resultate und technische Details der damit durchgeführten Rechnungen sind in *Kapitel 3* zusammengestellt. Hier werden sich erste wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Substanzen zeigen, welche für den großen Unterschied der kritischen Temperaturen verantwortlich sind. Auch erste Einblicke in den Mechanismus, der für den strukturellen Übergang verantwortlich ist, werden sich hier eröffnen.

Kapitel 4 stellt den Formalismus zur Berechnung der Gitterdynamik in harmonischer Näherung vor. Dazu gehören unter anderem die Entwicklung der Gitterauslenkungen nach Normalkoordinaten und die Theorie und Implementierung der Dichtefunktional-Störungsrechnung.

In *Kapitel 5* sind die damit gewonnenen Ergebnisse beschrieben und entsprechenden experimentellen Daten gegenübergestellt. Dies sind insbesondere die harmonischen Dispersionsrelationen für die Hoch- und Tieftemperaturphasen der beiden Substanzen. Besonderes Augenmerk wird auf das Verhalten der Gammapunktsmoden gelegt werden. Die Ursachen der auftretenden Unterschiede und ihr Zusammenhang mit der unterschiedlichen Stabilität von Germaniumtellurid und Zinntellurid gegenüber dem strukturellen Phasenübergang werden diskutiert. Die Reinheit der in Messungen verwendeten Proben wird sich als sehr wesentlicher Punkt zeigen.

Das *Kapitel 6* beschäftigt sich schließlich mit den anharmonischen Effekten in SnTe; die Resultate des fünften Kapitels legen nahe, diese Untersuchungen auf SnTe zu beschränken. Zunächst wird die Entwicklung der anharmonischen Ein-Phonon-Green-Funktion in eine Störungsreihe ausführlich beschrieben. In zwei weiteren Unterkapiteln wird gezeigt, wie die eingangs erwähnte Ab-initio-Berechnung der anharmonischen Kopplungsparameter durchgeführt wurde. Die Darstellung und Diskussion der so gefundenen Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der transversal-optischen Mode am Gammapunkt schließt dieses Kapitel ab.

An letzter Stelle steht eine *Zusammenfassung* der wichtigsten Resultate dieser Arbeit und ein *Ausblick* auf weiterführende Untersuchungen, welche durch die gefundenen Ergebnisse nahegelegt werden.

Gitterstrukturen

In diesem ersten einführenden Kapitel sollen die Gitterstrukturen der untersuchten Substanzen vorgestellt werden.

Germaniumtellurid (GeTe) und Zinntellurid (SnTe) zeigen im Wesentlichen die gleichen strukturellen Eigenschaften. In ihrer Hochtemperaturphase kristallisieren beide in der Kochsalzstruktur (β -Phase), unterhalb jeweils einer kritischen Temperatur tritt ein struktureller Phasenübergang in die durch eine niedrigere Symmetrie gekennzeichnete so genannte A7-Struktur (α -Phase) auf.

1.1 NaCl-Struktur (β -Struktur)

Die Kochsalzstruktur (Abb. 1.1) wird üblicherweise als fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis beschrieben. Als primitive Basisvektoren werden hier

$$\mathbf{t}_1 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{t}_2 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{t}_3 = \frac{a_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

gewählt. Dann besteht die Basis aus einem Atom A (Ge bzw. Sn) bei $\boldsymbol{\tau}_1 = (0, 0, 0)$ und einem Atom B (Te) bei $\boldsymbol{\tau}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (jeweils in Einheiten der kubischen Gitterkonstante a_0). Das Volumen der primitiven Einheitszelle ist $\Omega = \frac{1}{4}a_0^3$.

Die NaCl-Struktur ist somit durch die kubische Gitterkonstante a_0 vollständig beschrieben.

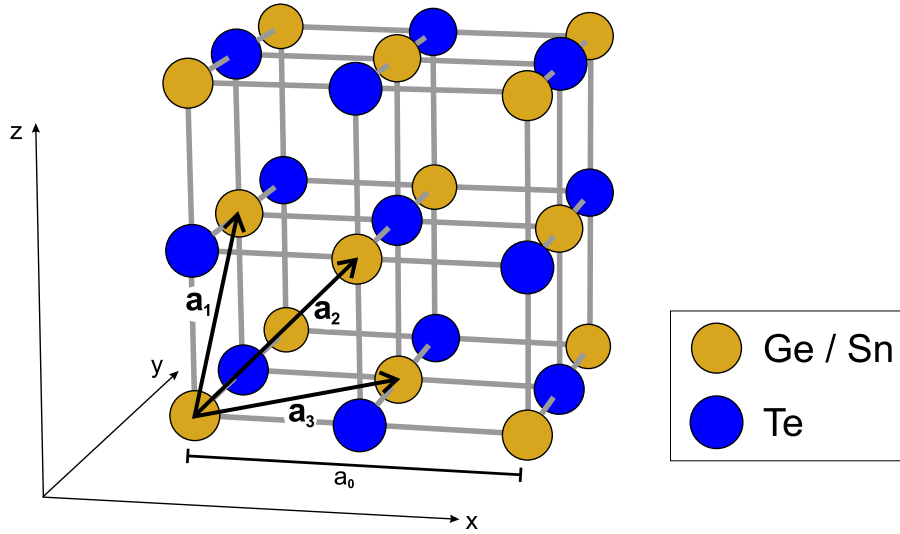


Abbildung 1.1: NaCl-Struktur.

Das zum fcc-Gitter reziproke Gitter ist das bcc-Gitter mit den primitiven Basisvektoren

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a_0} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Abbildung 1.2 zeigt die erste Brillouinzone mit den Bezeichnungen der Hochsymmetriepunkte und -linien (aus [LB84b]). Die Koordinaten der wichtigsten Punkte sind Γ : $(0\ 0\ 0)$, X : $(0\ 1\ 0)$, K : $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ 0)$, L : $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ (in Einheiten von $\frac{2\pi}{a_0}$).

Die Punktgruppe des NaCl-Gitters ist \mathcal{O}_h ($m\bar{3}m$) mit 48 Symmetrioperationen. Sie wird erzeugt durch eine vierzählige Drehung um eine der kartesischen Koordinatenachsen, c_{4z} , eine dreizählige Drehung um eine Raumdiagonale, c'_3 , und die Rauminversion i [Lud96].

1.2 A7-Struktur (α -Struktur)

Bei Temperaturerniedrigung geht das NaCl-Gitter von GeTe und SnTe über in die A7-Struktur. Diese geht aus der NaCl-Struktur hervor durch eine leichte trigonale Verzerrung entlang der Raumdiagonalen in Verbindung mit einer Verschiebung der Untergitter gegeneinander, ebenfalls entlang dieser Raumdiagonalen. Die kritische Temperatur für diesen strukturellen Phasenübergang hängt stark von der exakten stöchiometrischen Zusammensetzung, den Wachstumsbedingungen und der Dichte

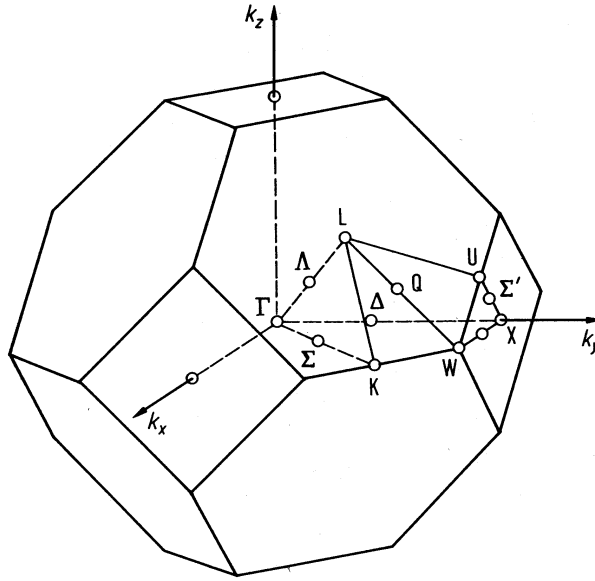


Abbildung 1.2: Erste Brillouinzone und Hochsymmetriepunkte der NaCl-Struktur.

der freien Ladungsträger¹ p , welche von Fehlstellen der Gruppe-IV-Konstituenten herrühren, ab.

Für GeTe findet man die Werte $T_c = 701$ K für die exakte Stöchiometrie ([Nov72], zitiert in [LB84a]) sowie $T_c = 703$ K bzw. $T_c = 638$ K für Wachstum in Ge- bzw. Te-Überschuss ([Ero78], zitiert in [LB83]) und $T_c = 630$ K für $\text{Ge}_{0.96}\text{Te}$ ([Bus77], zitiert in [LB83]).

Der Übergang in SnTe erfolgt bei wesentlich niedrigeren Temperaturen. Für eine Probe mit $p = 0,88 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ finden IIZUMI *et. al.* einen Wert von $T_c = 98$ K für die kritische Temperatur [Iiz75]. Für verschwindende Dichte freier Ladungsträger gibt Referenz [Kob76] den extrapolierten Wert $T_c = 125$ K an. Die an Messwerte angepassten Modellrechnungen dieser Autoren ergeben, dass der Übergang für $p > 1,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ unterdrückt wird. In [Smi76] findet man als Bedingung für einen Phasenübergang $p < 1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, Referenz [Bri74] gibt die Bedingung $p < 2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ an.

Die A7-Struktur wird als rhomboedrisches Gitter mit zweiatomiger Basis beschrieben. Seine primitiven Basisvektoren gehen aus denen des fcc-Gitters hervor, wenn man in letzterem die Raumdiagonale als z -Achse wählt. Der Winkel α zwischen den Basisvektoren ($\alpha = 60^\circ$ für fcc) ist dann neben a_0 ein zweiter Parameter des

¹SnTe und GeTe mit exakter Stöchiometrie sind beide Halbleiter mit sehr kleiner Bandlücke um 0.2–0.4 eV.

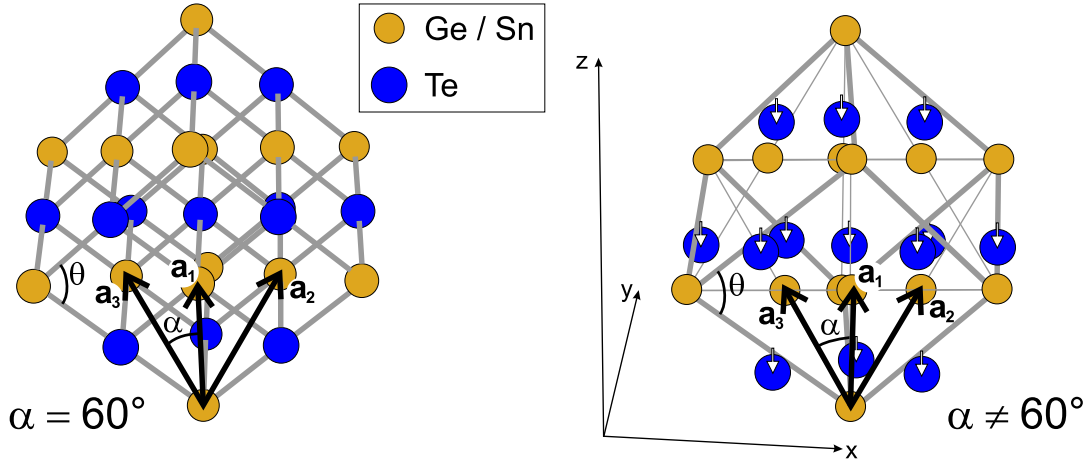


Abbildung 1.3: A7-Struktur (rechts) und ihre Darstellung als verzerrte NaCl-Struktur (links).

Bravais-Gitters.

Mit den Bezeichnungen $X = \sqrt{\frac{1-\cos\alpha}{2}}$, $Y = \sqrt{\frac{1-\cos\alpha}{6}}$ und $Z = \sqrt{\frac{1+2\cos\alpha}{3}}$ ist

$$\mathbf{t}_1 = a_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 2Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{t}_2 = a_0 \begin{pmatrix} X \\ -Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{t}_3 = a_0 \begin{pmatrix} -X \\ -Y \\ Z \end{pmatrix};$$

hierbei bezeichnet a_0 (anders als beim fcc-Gitter) die Länge der primitiven Einheitsvektoren.

Die Basis besteht aus einem Atom A (Ge bzw. Sn) bei $\boldsymbol{\tau}_1 = (0, 0, 0)$ und einem Atom B (Te) bei $\boldsymbol{\tau}_2 = (0, 0, (\delta \cdot 3Z))$. Damit ist die A7-Struktur durch die Angabe der drei Parameter a_0 , α und δ vollständig beschrieben. Die NaCl-Struktur erhält man dabei für $a_{0,A7} = \frac{1}{2}\sqrt{2}a_{0,NaCl}$, $\alpha = 60^\circ$ und $\delta = \frac{1}{2}$. Abbildung 1.3 zeigt die A7-Struktur (rechts) und wie sie aus dem NaCl-Gitter (links) hervorgeht.

Das Volumen der primitiven Einheitszelle beträgt $\Omega = a_0^3 \sqrt{(1 - \cos\alpha)^2 (1 + 2\cos\alpha)}$. Für den Zusammenhang zwischen dem Winkel α zwischen den primitiven Einheitsvektoren und dem Winkel θ zwischen den Würfelkanten des verzerrten fcc-Gitters, das die A7-Struktur bildet, ergibt sich $\cos\alpha = \frac{3\cos\theta+1}{2}$.

Das reziproke Gitter der rhomboedrischen A7-Struktur ist wieder rhomboedrisch, in diesem Fall ein verzerrtes bcc-Gitter. Mit den Bezeichnungen $b_0 = \frac{2\pi}{a_0}$, $\xi = 1 - \cos\alpha$ und $\zeta = \sqrt{(1 - \cos\alpha)(1 + 2\cos\alpha)}$ sind die Basisvektoren im reziproken Raum

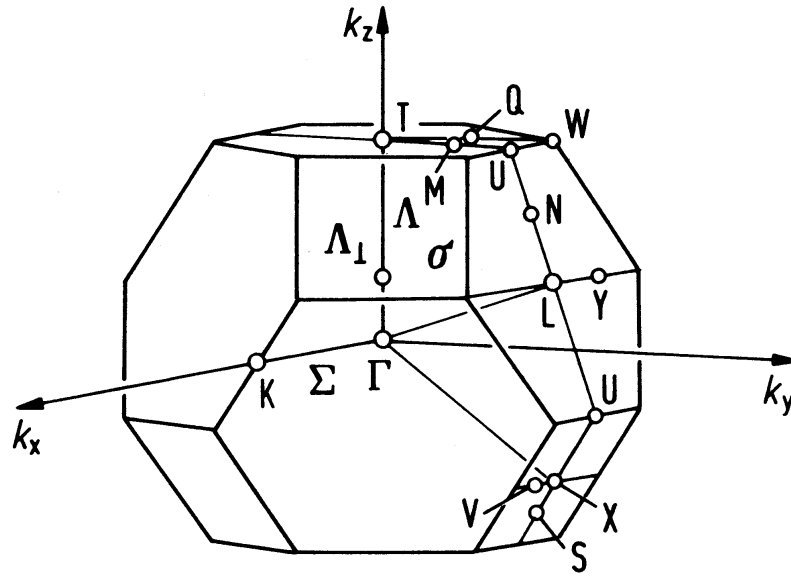


Abbildung 1.4: Erste Brillouinzone der A7-Struktur.

$$\mathbf{b}_1 = b_0 \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{1}{3}\sqrt{6}\zeta \\ -\frac{1}{3}\sqrt{3}\xi \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = b_0 \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\sqrt{2}\zeta \\ \frac{1}{6}\sqrt{6}\zeta \\ -\frac{1}{3}\sqrt{3}\xi \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_3 = b_0 \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\sqrt{2}\zeta \\ \frac{1}{6}\sqrt{6}\zeta \\ -\frac{1}{3}\sqrt{3}\xi \end{pmatrix}.$$

Abbildung 1.4 (aus [LB84b]) zeigt die erste Brillouinzone dieses Gitters. Ihre genaue Gestalt und damit auch die Koordinaten der Hochsymmetriepunkte hängen in komplexer Weise von den Parametern a_0 und α ab, deshalb werden hier keine geschlossenen Ausdrücke angegeben.

Die A7-Struktur hat die Punktgruppe \mathcal{C}_{3v} ($3m$) mit 6 Symmetrioperationen. Ihre Erzeugenden sind eine dreizählige Drehung um die z -Achse, c_{3z} , und die Spiegelung an der yz -Ebene, σ_x [Lud96]. Insbesondere besitzt das verzerrte Gitter keine Rauminversionssymmetrie mehr.

Theoretische Grundlagen I: Grundzustandsrechnungen

Dieses Kapitel ist, gemeinsam mit Kapitel 4, welches die Berechnung der dynamischen Eigenschaften des Gitters in harmonischer Näherung beschreiben wird, im Wesentlichen eine Zusammenfassung und Erweiterung der entsprechenden Kapitel aus [Sin96].

2.1 Der Hamiltonoperator im Festkörper

Das grundlegende Ziel der Festkörperphysik ist eine (approximative) Lösung des Festkörper-Hamiltonians

$$H = H_{\text{ion}} + H_{\text{el}} \quad (2.1)$$

mit

$$H_{\text{ion}} = T_{\text{ion}}(\dot{\mathbf{X}}) + V_{\text{ion-ion}}(\mathbf{X}) \quad \text{und} \quad (2.2)$$

$$H_{\text{el}} = T_{\text{el}}(\dot{\mathbf{x}}) + V_{\text{el-el}}(\mathbf{x}) + V_{\text{el-ion}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}). \quad (2.3)$$

Hier bezeichnet \mathbf{X} die Gesamtheit der Ionenkoordinaten \mathbf{X}_i und \mathbf{x} die Gesamtheit der Elektronenkoordinaten \mathbf{x}_i . Die Ionenkoordinaten sind $\mathbf{X}_i = \mathbf{R}(\mathbf{l}_i, \kappa_i) + \mathbf{u}(\mathbf{l}_i, \kappa_i)$, mit den Gleichgewichtslagen $\mathbf{R}(\mathbf{l}_i, \kappa_i)$ und den Auslenkungen $\mathbf{u}(\mathbf{l}_i, \kappa_i)$. Hierbei indiziert $\mathbf{l}_i = (l_{x,i}, l_{y,i}, l_{z,i})$ die Zellen des Bravais-Gitters und κ_i die Basisatome. Die Ruhelagen der Gitterionen sind $\mathbf{R}(\mathbf{l}_i, \kappa_i) = \mathbf{R}(\mathbf{l}_i) + \boldsymbol{\tau}_{\kappa_i}$; $\mathbf{R}(\mathbf{l}_i)$ ist der Ort der

Bravais-Gitterzelle mit dem Index \mathbf{l}_i und $\boldsymbol{\tau}_{\kappa_i}$ der Ort des Basisatoms κ_i in dieser Zelle.

Die **adiabatische Näherung** ([Bor27]) führt zunächst zu einer Entkopplung von Elektronen- und Ionenbewegung. Das physikalische Argument liegt im großen Unterschied zwischen der Elektronenmasse m und der mittleren Ionenmasse M : Die leichten Elektronen stellen sich ohne Verzögerung (“adiabatisch”) auf die momentane Ionenkonfiguration ein, während die Ionen nur auf die “mittlere” Konfiguration der leichten Elektronen reagieren.

Löst man also zunächst den elektronischen Hamiltonian (2.3) für gegebene Ionenkoordinaten \mathbf{X} und setzt dann den Produktansatz $|\Psi\rangle = |\Psi_{\text{el}}(\mathbf{x}, \mathbf{X})\rangle |\Psi_{\text{ion}}(\mathbf{X})\rangle$ in den vollen Hamiltonoperator ein, so können dabei die Terme, die die Elektronen- mit der Ionenbewegung koppeln, in erster Näherung vernachlässigt werden. Man erhält dann für die Dynamik der Ionen die Gleichung

$$(H_{\text{ion}} + E_{\text{el}}(\mathbf{X})) |\Psi_{\text{ion}}\rangle = E |\Psi_{\text{ion}}\rangle. \quad (2.4)$$

Die Ionen bewegen sich also in einem effektiven Potential $V_{\text{eff}} = V_{\text{ion-ion}}(\mathbf{X}) + E_{\text{el}}(\mathbf{X})$. Diese Näherung entspricht dem ersten Term einer Entwicklung des Hamiltonians nach dem Parameter $\kappa = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ ([Mar74]).

Die Entkopplung von Elektronen- und Ionenbewegung kann man auch ohne das Argument eines “kleinen Terms” erhalten. Die in Referenz [Geb00] vorgestellte Theorie der *adiabatic coherent states* benutzt lediglich die Tatsache, dass die Anregungsenergien des Elektronen- und des Ionensystems in wesentlich verschiedenen Energiebereichen liegen, und führt ebenso zum oben vorgestellten Resultat.¹

Die Ion-Ion-Wechselwirkung,

$$V_{\text{ion-ion}}(\mathbf{X}) = \frac{e^2}{2} \sum_{i,j}' \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j|}, \quad (2.5)$$

kann mithilfe von Ewald-Summationstechniken [Mar71] (siehe Abschnitt 2.4) direkt ausgewertet werden. Eine sehr verbreitete und erfolgreiche Methode zur Berechnung der Energie des Elektronensystems, $E_{\text{el}}(\mathbf{X})$, stellt die in den nächsten beiden Abschnitten zusammengefasste Dichtefunktionaltheorie dar.

¹Diese Theorie wurde zur Entkopplung von Spin- und Ladungsanregungen für die Berechnung von Magnonen-Dispersionen benutzt; hier findet man keinen “kleinen Term”.

2.2 Behandlung des elektronischen Problems in der Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT), entwickelt in den Arbeiten von HOHENBERG und KOHN [Hoh64] und KOHN und SHAM [Kohn65], markierte einen wesentlichen Einschnitt in der theoretischen Festkörperphysik. Sie erlaubt die Reduzierung des elektronischen Problems von der Berechnung der $(3N_{\text{el}})$ -dimensionalen Wellenfunktion $|\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{\text{el}}})\rangle$ auf die Berechnung der (dreidimensionalen) elektronischen Dichte $\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_{\text{el}}} |\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_{\text{el}}})|^2$, wodurch realistische Rechnungen zu größeren Elektronensystemen mit handhabbarem Aufwand erst möglich wurden.

Die Grundlage der DFT bilden zwei Theoreme.

Das **Hohenberg-Kohn-Theorem** besagt, dass der Grundzustand eines Vielelektronensystems vollständig durch die elektronische Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ beschrieben wird, d. h. dass die Vielteilchen-Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_{\text{el}}\rangle$ ein eindeutiges Funktional von $\rho(\mathbf{r})$ ist (bewiesen für nichtentartete Grundzustände in [Hoh64], für den allgemeinen Fall z. B. in [Kohn85]).

Genauer besagt das Theorem:

Seien $\rho_1(\mathbf{r})$ und $\rho_2(\mathbf{r})$ die Grundzustandsdichten eines N -Elektronen-Systems in den externen Potentialen $V_1(\mathbf{r})$ bzw. $V_2(\mathbf{r})$ mit $\rho_1(\mathbf{r}) = \rho_2(\mathbf{r}) \ \forall \mathbf{r}$, so folgt $V_1(\mathbf{r}) = V_2(\mathbf{r}) + C$. Damit stimmen auch die Hamiltonoperatoren H_1 und H_2 bis auf eine additive Konstante überein, haben also insbesondere denselben Grundzustand $|\Psi_{\text{el}}\rangle$.

Für den Hamiltonoperator $H_{\text{el}} = T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} + V_{\text{ext}}$ definiert man nun ein Funktional

$$F[\rho] = \min_{|\Psi_{\text{el}}\rangle \rightarrow \rho} \langle \Psi_{\text{el}} | T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} | \Psi_{\text{el}} \rangle ;$$

dabei wird das Minimum über alle Wellenfunktionen $|\Psi_{\text{el}}\rangle$ genommen, welche zur Dichte ρ führen. Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem ist diese Summe aus kinetischer Energie der Elektronen und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$. Dann ist für ein beliebiges externes Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (welches im Festkörper das Potential der Elektron-Ion-Wechselwirkung ist) das Funktional für die Energie des Elektronensystems

$$E_{\text{el}}[\rho] = \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho]. \quad (2.6)$$

Dann besagt das **Variationsprinzip**:

Für jedes externe Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ nimmt das Energiefunktional $E_{\text{el}}[\rho]$ bei Variation der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ unter der Nebenbedingung $N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = \text{const.}$ sein Minimum für die wahre Grundzustandsdichte $\rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})$ an.

Damit lässt sich die elektronische Grundzustandsdichte $\rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})$ aus einer Variationsrechnung für das Energiefunktional (2.6) erhalten.

Zunächst spaltet man vom Energiefunktional $E_{\text{el}}[\rho]$ den Hartree-Term

$$E_{\text{H}}[\rho] = \frac{4\pi e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

und einen Term $T_0[\rho]$, welcher der kinetischen Energie eines wechselwirkungs-freien Elektronensystems, das zur gegebenen Dichte $\rho(\mathbf{r})$ führt, ab. Die verbleibenden Vielteilchen-Beiträge sind dann definiert als die Austausch-Korrelationswechselwirkung $E_{\text{XC}}[\rho]$. Damit ist

$$E_{\text{el}}[\rho] = T_0[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Zur Auswertung bildet man den Hamiltonian H_{el} auf einen Hamiltonoperator wechselwirkungsfreier Teilchen in einem effektiven Potential \tilde{V}_{eff} ab:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) |\varphi_j\rangle = \epsilon_j |\varphi_j\rangle. \quad (2.8)$$

Multiplikation mit $\langle \varphi_j |$ ergibt

$$\sum_{j=1}^N \epsilon_j = T_0[\rho] + \int d\mathbf{r} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}).$$

Damit kann man in (2.7) den Term $T_0[\rho]$ ersetzen und erhält

$$E_{\text{el}}[\rho] = \sum_{j=1}^N \epsilon_j - \int d\mathbf{r} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

Nullsetzen der Variation dieses Ausdrucks nach der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ führt für das effektive Potential $\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ zu dem Ausdruck

$$\tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{H}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Mit

$$\frac{\delta E_{\text{H}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 4\pi e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} =: V_{\text{H}}([\rho]; \mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} =: V_{\text{XC}}([\rho]; \mathbf{r}) \quad (2.11)$$

wird daraus schließlich

$$\tilde{V}_{\text{eff}}([\rho]; \mathbf{r}) = V_{\text{H}}([\rho]; \mathbf{r}) + V_{\text{XC}}([\rho]; \mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) =: V_{\text{KS}}([\rho]; \mathbf{r}), \quad (2.12)$$

das **Kohn-Sham-Potential**. Dieses ist das gesuchte Potential, welches das Vielteilchenproblem des wechselwirkenden Elektronensystems auf das Einteilchenproblem (2.8) abbildet. Der Preis dafür ist, dass V_{KS} , genauer die Beiträge V_{H} und V_{XC} , von der aus der Lösung des Einteilchen-Hamiltonians resultierenden Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ abhängt. Damit hat man also einen Satz selbstkonsistent zu lösender Gleichungen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{KS}}([\rho]; \mathbf{r}) \right) |\varphi_j\rangle = \epsilon_j |\varphi_j\rangle, \quad (2.13)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = 2_\sigma \sum_j f_j \langle \varphi_j | \varphi_j \rangle, \quad (2.14)$$

$$V_{\text{KS}}([\rho]; \mathbf{r}) = V_{\text{H}}([\rho]; \mathbf{r}) + V_{\text{XC}}([\rho]; \mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

den **Kohn-Sham-Zyklus**. In der Darstellung (2.14) für die Dichte ist f_j die Besetzungszahl des Zustands $|\varphi_j\rangle$ ($f_j = 1$ oder $f_j = 0$ für Leitungs- bzw. Valenzbänder in Isolatoren und Halbleitern), der Faktor 2_σ trägt der Spinartung Rechnung.

Die Lösung erfolgt iterativ. Dabei wird eine Start-Ladungsdichte vorgegeben, etwa die Überlagerung der atomaren Ladungsdichten oder auch einfach $\rho = 0$.

Aus den Gleichungen (2.9), (2.10) und (2.11) erhält man schließlich auch den Ausdruck für die elektronische Gesamtenergie, der tatsächlich ausgewertet wird:

$$E_{\text{el}}[\rho] = \sum_{j=1}^N \epsilon_j - \frac{4\pi e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{XC}}[\rho] - \int d\mathbf{r} V_{\text{XC}}([\rho]; \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

2.3 Pseudopotentiale und Lokale-Dichte-Näherung

In diesem Abschnitt sollen Ausdrücke für die Terme V_{ext} und V_{XC} im Kohn-Sham-Potential (2.15) vorgestellt werden.

2.3.1 Beschreibung der Elektron-Ion-Wechselwirkung durch Pseudopotentiale

Im Festkörper ist das externe Potential für das Elektronensystem das der Gitterionen,

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}, \kappa} V_{\text{ion}}^{\mathbf{l}, \kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(\mathbf{l}) - \boldsymbol{\tau}_{\kappa}). \quad (2.17)$$

Full potential-Methoden berechnen tatsächlich die Verteilung aller Hüllenelektronen der das Gitter konstituierenden Atome. Diese Methoden liefern sehr exakte Resultate, sind aber mit erheblichem numerischen Aufwand verbunden.

Die am häufigsten verwendete Darstellung der Kohn-Sham-Gleichungen beruht auf der Entwicklung in einer Basis ebener Wellen (vgl. Abschnitt 2.4). In dieser Entwicklung erfordern sowohl die kernnahen Elektronenschalen — da sie auf einem sehr engen Bereich lokalisiert sind — als auch die schwächer gebundenen Zustände — da sie aufgrund ihrer Orthogonalität zu den inneren Zuständen in der Kernregion ausgeprägte Strukturen aufweisen — einen sehr großen Basissatz.

Die *frozen core*-Näherung geht nun davon aus, dass die stark gebundenen kernnahen Elektronenschalen beim Einbau in ein Kristallgitter nur sehr geringe Wechselwirkungen mit ihren Nachbaratomen erfahren, also von ihrer chemischen Umgebung (weitgehend) unabhängig sind. Zur Ausbildung der Festkörperbindung tragen dann nur die im Atom energetisch am höchsten liegenden Elektronen bei. Man teilt deswegen die Atome auf in Ionenrümpfe, das sind die Kerne mit allen außer den höchstliegenden Elektronenschalen, und Valenzelektronen. Nur die letzteren benutzt man dann für die Berechnung der elektronischen Ladungsdichte im Festkörper.

Die *Pseudopotential-Näherung* geht noch einen Schritt weiter: Da die Kernregionen nur einen sehr kleinen Teil des Volumens im Festkörper ausmachen, können die Wellenfunktionen der Valenzelektronen mit vernachlässigbarem Fehler im kernnahen Bereich durch eine glatte, knotenfreie Näherung ersetzt werden. Bei Erfüllung bestimmter, unten vorgestellter Bedingungen gibt diese Näherung die Energieniveaus

wie auch die Streueigenschaften exakt wieder. Damit lassen sich die beiden eingangs aufgeführten Schwierigkeiten bei Verwendung einer Basis ebener Wellen beheben.

Die verschiedenen Verfahren zur Erzeugung konventioneller Pseudopotentiale (u. a. [Ham79], [Ker80], [Bac82], [Trou91]) sind in der Arbeit [Sin96] ausführlich zusammengestellt und verglichen. Hier sollen nur noch die wesentlichsten Bestandteile der Theorie aufgezeigt werden.

Als erster Schritt werden in einer selbstkonsistenten All-electron-Rechnung die Wellenfunktionen und Energieniveaus des freien Atoms, E_l^{AE} und $\psi_l^{\text{AE}}(\mathbf{r})$, bestimmt. Dann wählt man die als Valenzzustände zu betrachtenden höchsten Elektronenzustände aus und modifiziert für diese die Radialwellenfunktionen R_l^{AE} im Rumpfbereich so, dass man möglichst "glatte" *Pseudowellenfunktionen* R_l^{PS} erhält. Aus der Inversion der radialen Schrödingergleichung,

$$V_{\text{scr},l}^{\text{PS}}(r) = E_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{\text{PS}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{\text{PS}}(r)], \quad (2.18)$$

erhält man dann das zum Elektronen-Drehimpulszustand l gehörige *Pseudopotential*. Dieses *abgeschirmte* Pseudopotential enthält neben der Elektron-Ion-Wechselwirkung auch die von der atomaren (Pseudo)-Ladungsdichte ρ^{PS} abhängigen Hartree- und XC-Anteile. Für die Übertragung in andere chemische Umgebungen wird schließlich für den jeweiligen Drehimpulszustand l das *ionische* Pseudopotential,

$$V_{\text{ion},l}^{\text{PS}}(r) = V_{\text{scr},l}^{\text{PS}}(r) - V_H^{\text{atom}}([\rho^{\text{PS}}]; r) - V_{\text{XC}}^{\text{atom}}([\rho^{\text{PS}}]; r),$$

verwendet.

Aus der Summe über die verwendeten Valenz-Drehimpulszustände l resultiert dann das für die Festkörperrechnungen verwendete, semilokale **ionische Pseudopotential**

$$V_{\text{ion}}^{\text{PS}}(\mathbf{r}) = \sum_l V_{\text{ion},l}^{\text{PS}}(r) |l\rangle \langle l| \quad (2.19)$$

mit dem Drehimpuls-Auswahloperator $P_l = |l\rangle \langle l|$. Dies ist das in (2.17) auftretende Potential $V_{\text{ion}}^{l,\kappa}$ für das Basisatom κ .

Die für die Übertragbarkeit der Pseudopotentiale in andere chemische Umgebungen notwendigen Bedingungen an die Modifikationen der atomaren Elektronenzustände sind nach Referenz [Ham79]:

- (HSC 1) Für die gewählte Elektronenkonfiguration stimmen die Energieeigenwerte der exakten und der Pseudopotentialrechnung überein:

$$E_l^{\text{AE}} = E_l^{\text{PS}} \quad \forall l \text{ .}$$

- (HSC 2) Die resultierenden Pseudowellenfunktionen ψ_l^{PS} haben keine Knoten und stimmen außerhalb eines für jede Drehimpulskomponente individuell wählbaren Radius $r_{\text{cut},l}$ mit den realen Wellenfunktionen überein:

$$\psi_l^{\text{AE}}(\mathbf{r}) = \psi_l^{\text{PS}}(\mathbf{r}) \quad \forall |\mathbf{r}| \geq r_{\text{cut},l}, \quad \forall l \text{ .}$$

- (HSC 3a) *Normerhaltung:*

Die Integrale von 0 bis r von Pseudo- und realer Valenzladungsdichte stimmen für $r = r_{\text{cut},l}$ (dann für alle $r \geq r_{\text{cut},l}$) überein:

$$\int_0^{r_{\text{cut},l}} dr 4\pi r^2 |\psi_l^{\text{AE}}(\mathbf{r})|^2 = \int_0^{r_{\text{cut},l}} dr 4\pi r^2 |\psi_l^{\text{PS}}(\mathbf{r})|^2 \quad \forall l \text{ .}$$

- (HSC 3b) *Gleichheit der logarithmischen Ableitungen:*

Die logarithmische Ableitung der Wellenfunktion und deren Ableitung nach der Energie stimmen bei den Energieeigenwerten E_l^{AE} für $|\mathbf{r}| \geq r_{\text{cut},l}$ für den realen und den Pseudo-Fall überein:

$$\frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi_l^{\text{AE}}(\mathbf{r}) = \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi_l^{\text{PS}}(\mathbf{r}) \quad \forall |\mathbf{r}| \geq r_{\text{cut},l}, \quad \forall l \text{ .}$$

Die Eigenschaften (HSC 3a) und (HSC 3b) sind äquivalent. (HSC 3a) gewährleistet gemeinsam mit (HSC 2), dass das elektrostatische Potential der All-electron- und der Pseudowellenfunktion für $|\mathbf{r}| \geq r_{\text{cut},l}$, also ausserhalb der Kernregion, übereinstimmen; (HSC 3b) stellt sicher, dass die Beschreibung durch das Pseudopotential auch in einem Energiebereich um den atomaren Energieeigenwert herum richtig bleibt.

Das in dieser Arbeit verwendete Konstruktionsverfahren nach TROULLIER und MARTINS ([Trou91]) benutzt für die Pseudo-Radialwellenfunktion den Ansatz

$$R_l^{\text{PS}}(r) = \begin{cases} r^l \exp(p_l(r)) & \text{für } r \leq r_{\text{cut},l} \\ R_l^{\text{AE}}(r) & \text{für } r > r_{\text{cut},l} \end{cases}, \quad (2.20)$$

mit dem Polynom

$$p_l(r) = c_0^{(l)} + c_2^{(l)} r^2 + c_4^{(l)} r^4 + c_6^{(l)} r^6 + c_8^{(l)} r^8 + c_{10}^{(l)} r^{10} + c_{12}^{(l)} r^{12}. \quad (2.21)$$

Die sieben Parameter $c_i^{(l)}$ werden bestimmt durch

- die Bedingung der Normerhaltung (HSC 3a),
- die Forderung nach der Stetigkeit der Pseudo-Radialwellenfunktion $R_l^{\text{PS}}(r)$ und ihrer ersten vier Ableitungen bei $r = r_{\text{cut},l}$ (damit sind wegen (2.18) auch das Pseudopotential und seine ersten beiden Ableitungen bei $r = r_{\text{cut},l}$ stetig)
- und die Bedingung, dass das abgeschirmte Pseudopotential bei $r = 0$ die Krümmung Null haben soll.

Die letzte Bedingung soll eine schnelle Konvergenz in der Entwicklung nach ebenen Wellen gewährleisten.

Zur Beschreibung des Elektronensystems im Festkörper wird zu den atomaren Elektronenzuständen der nächsthöhere, im Atom nicht besetzte Drehimpulszustand hinzugenommen. Das Pseudopotential für diesen Drehimpuls bestimmt man aus einer fiktiven atomaren Konfiguration, in der der betreffende Drehimpulszustand leicht besetzt ist. Um diesen Zustand binden zu können, muss das Atom zusätzlich ionisiert werden. Beispielsweise wurde für Germanium mit dem Grundzustand $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ eine ($l = 2$)-Potentialkomponente aus der Konfiguration $\dots 4s^1 4p^{0,75} 4d^{0,25}$ (Ionisierung +2) generiert. Die genaue Wahl dieses angeregten Zustandes ist a priori nicht vorgegeben; ihr Einfluss auf die Resultate ist gering, aber nicht verschwindend.

Die Pseudopotentiale $V_{\text{ion},l}^{\text{PS}}(r)$ sind für jede Atomsorte zunächst auf einem diskreten Netz auf der r -Achse gegeben. Einige Implementierungen von DFT-Programmen lesen die Potentiale direkt auf solchen Netzen ein; oftmals wird aber eine Anpassung an analytische Funktionen verwendet. Dazu werden die l -abhängigen Potentiale zunächst zerlegt in einen allen Drehimpulsen gemeinsamen lokalen Anteil $V_{\text{loc}}^{\text{PS}}(r)$, der sich für große r an das Coulomb-Potential $-\frac{Z}{r}$ annähert, und einen Satz l -abhängiger (nichtlokaler) Korrekturen $V_{\text{nl},l}^{\text{PS}}(r)$, die für große r verschwinden:

$$V_{\text{ion}}^{\text{PS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{loc}}^{\text{PS}}(r) + \sum_l V_{\text{nl},l}^{\text{PS}}(r) |l\rangle \langle l| \quad (2.22)$$

Referenz [Bac82] schlägt die Parametrisierungen

$$V_{\text{loc}}^{\text{PS}}(r) = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i^{\text{core}} \text{erf} \left(\sqrt{\alpha_i^{\text{core}}} r \right) \quad (2.23)$$

mit der Ladung Z_v des Ionenrumpfes und

$$V_{nl,l}^{\text{PS}}(r) = \sum_{i=1}^3 (A_{i,l} + r^2 A_{i+3,l}) \exp(-\alpha_{i,l} r^2) \quad (2.24)$$

vor. Zur Tabellierung werden die nicht-orthogonalen Basisfunktionen $\{\exp(-\alpha_{i,l} r^2), r^2 \exp(-\alpha_{i,l} r^2) \quad (i = 1, 3)\}$ noch orthogonalisiert. Dann erhält man aus den Parametern $A_{i,l}$ aus (2.24) einen neuen Satz $C_{i,l}$; für Details siehe die angegebene Referenz.

Extrem effiziente Pseudopotentiale der jüngsten Generation (*ultrasofte Pseudopotentiale*, [Van90]) verzichten auf die Bedingung der Normerhaltung. Hierdurch ist eine Beschreibung des eigentlichen Pseudopotentials durch einen sehr kleinen Basisatz möglich. Dafür muss aber in anschließenden Rechnungen die elektronische Ladungsdichte in aufwändiger Weise korrigiert werden, und das Eigenwertproblem im Kohn-Sham-Formalismus wird zu einer erweiterten Eigenwertgleichung. Die dabei auftretenden Komplikationen sind ähnlich zu denen bei der Verwendung gemischter Basen (vgl. [Rat99]), die Implementierung in DFT-Programmen entsprechend schwierig. Dafür werden aber mit dieser Methode z. B. Strukturrechnungen für Zellen mit mehreren hundert Atomen möglich.

2.3.2 Die Lokale-Dichte-Näherung (LDA) für das XC-Potential

Für die Austausch-Korrelationsenergie $E_{\text{XC}}[\rho]$ und das zugehörige Potential $V_{\text{XC}}([\rho]; \mathbf{r})$ sind nur für einfachste Elektronensysteme exakte Resultate, im Wesentlichen aus Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen, bekannt. Im allgemeinen Fall ist man auf näherungsweise Ausdrücke angewiesen. Die einfachste Näherung, die *Lokale-Dichte-Näherung* (LDA), soll hier vorgestellt werden.

Zunächst drückt man die Austausch-Korrelationsenergie mithilfe der XC-Energiedichte pro Teilchen, $\epsilon_{\text{XC}}([\rho]; \mathbf{r})$, aus; diese ist wiederum ein Funktional der gesamten Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$:

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{\text{XC}}([\rho]; \mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}).$$

Die Lokale-Dichte-Näherung verwendet nun für $\epsilon_{\text{XC}}([\rho]; \mathbf{r})$ die XC-Energiedichte $\epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}(\rho_0)$ eines homogenen Elektronengases der Dichte ρ_0 . Dann ist in der LDA

$$\epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}([\rho]; \mathbf{r}) = \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.25)$$

und

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \, \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) \cdot \rho(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Aus der Form (2.26) erhält man unmittelbar den Ausdruck für das XC-Potential:

$$V_{\text{XC}}^{\text{LDA}}([\rho]; \mathbf{r}) = V_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{d}{d\rho} \{ \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho) \cdot \rho \} \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})}.$$

Zur Bestimmung von $\epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}$ spaltet man zunächst den Austauschanteil ϵ_{X} ab. Für diesen verwendet man das Ergebnis aus der Vielteilchen-Störungstheorie erster Ordnung (u. a. in [Nol97]). Der Korrelationsanteil ϵ_{C} für das homogene Elektronengas wurde z. B. in Referenz [Cep80] mit QMC-Rechnungen bestimmt. Die vorliegende Arbeit verwendet die Parametrisierung dieser Ergebnisse nach PERDEW und ZUNGER [Per81].

Die LDA sollte erwartungsgemäß für Elektronensysteme mit schwach variierender Dichte gut geeignet sein. Tatsächlich aber sind LDA-Rechnungen auch für viele Systeme, die diese Bedingung nicht erfüllen, sehr erfolgreich; selbst Rechnungen für II-VI-Halbleiter und Verbindungen mit Übergangsmetallen konnten durchgeführt werden. Bekannte Schwächen der LDA sind eine Unterschätzung von Bindungslängen und insbesondere der elektronischen Bandlücke in Halbleitern. In einer weiterführenden Näherung, der *Generalized Gradient Approximation (GGA)*, wird die XC-Energiedichte als Funktion der lokalen Elektronendichte und ihrem lokalen Gradienten ausgedrückt,

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \, \epsilon_{\text{XC}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) \cdot \rho(\mathbf{r}).$$

Die Benutzung der GGA führt zu einer Vergrößerung der Bindungsabstände in Festkörpern und Molekülen gegenüber den Resultaten von entsprechenden LDA-Rechnungen. Das ergibt in vielen Fällen eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment, manchmal sind die Ergebnisse aber auch wesentlich zu groß. Elektronische Bandlücken werden auch hier nicht korrekt wiedergegeben. Für die Form von $\epsilon_{\text{XC}}^{\text{GGA}}$ existiert eine Vielzahl verschiedener Parametrisierungen, bekannt sind unter anderem die von PERDEW und WANG (PW91) [Per92] und BECKE und PERDEW (BP) [Bec88, Per86].

Bei der Verwendung von Pseudopotentialen wird unterschieden zwischen Rumpf- und Valenzelektronen. Dabei nimmt man zunächst an,

- dass die Rumpfladungsdichte ρ_{core} aufgrund ihrer starken Bindung an den Kern nicht mit ihrer Umgebung wechselwirkt (*frozen core*), und
- dass die Rumpf- und Valenzladungsdichten, ρ_{core} und ρ_{v} , nur wenig überlappen.

Im Ausdruck (2.26) ist dann $\rho = \rho_{\text{core}} + \rho_{\text{v}}$, und für verschwindenden räumlichen Überlapp von ρ_{core} und ρ_{v} kann man (2.25) zerlegen in

$$\epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{v}}(\mathbf{r})) = \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho_{\text{core}}(\mathbf{r})) + \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho_{\text{v}}(\mathbf{r})).$$

Damit zerfällt der Ausdruck für die XC-Energie in vier Terme,

$$\begin{aligned} E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] &= \int d\mathbf{r} \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho_{\text{core}}(\mathbf{r})) \cdot \rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho_{\text{core}}(\mathbf{r})) \cdot \rho_{\text{v}}(\mathbf{r}) \\ &\quad + \int d\mathbf{r} \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho_{\text{v}}(\mathbf{r})) \cdot \rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho_{\text{v}}(\mathbf{r})) \cdot \rho_{\text{v}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Dabei betrachtet man den ersten Term als konstant und vernachlässigt den zweiten und den dritten Term aufgrund des angenommenen verschwindenden Überlapps, berechnet also nur die XC-Energie für die Valenzelektronen.

Diese Unterscheidung zwischen Rumpf- und Valenzelektronen ist eine nicht immer triviale Fragestellung, etwa bei Übergangselementen, bei denen die *d*-Elektronen zwar stark lokalisiert sind, energetisch aber nahe der eigentlichen Valenzschalen liegen. Bei binären Systemen kann auch die Situation auftreten, dass Rumpfelektronen des einen Konstituenten energetisch in der Nähe der Valenzelektronenzustände des anderen Konstituenten liegen. In beiden Fällen ist die Annahme, dass das Rumpfelektronensystem nicht mit den Valenzelektronen interagiert, nicht gerechtfertigt. Auch die Annahme eines verschwindenden Überlapps zwischen Rumpf- und Valenzladungsdichte ist im Allgemeinen nicht gut erfüllt.

Eine Verbesserung bringt hier der Ansatz der *nichtlinearen Rumpfkorrektur* (*non-linear core correction*, *nlcc*) ([Lou82, dalC93]). Dabei wird bei der Konstruktion der Pseudopotentiale auch die atomare Rumpfladungsdichte $\rho_{\text{core}}(\mathbf{r})$ ausgewertet und an die folgenden Rechnungen übergeben. In diesen wird dann die Austausch-Korrelationsenergie mit der vollen Ladungsdichte,

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho_{\text{core}} + \rho_{\text{v}}] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{v}}(\mathbf{r})) \cdot (\rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{v}}(\mathbf{r})),$$

berechnet, ebenso das XC-Potential V_{XC} .

Genauer wird die Rumpfladungsdichte aus der atomaren Rechnung bei einem Radius r_{nlcc} abgeschnitten und für Radien $r < r_{\text{nlcc}}$ durch die Funktion $\frac{A \sin(Br)}{r}$ stetig differenzierbar fortgesetzt. Den Radius r_{nlcc} kann man auch mithilfe des Verhältnisses der Größen der Rumpf- und der Valenzladungsdichte durch einen Parameter x_{nlcc} gemäß

$$\rho_{\text{core}}(r_{\text{nlcc}}) = x_{\text{nlcc}} \cdot \rho_{\text{v}}(r_{\text{nlcc}}) \quad (2.28)$$

festlegen. Je größer der Parameter x_{nlcc} ist, desto größer ist die gesamte übernommene Rumpfladung, vgl. Abbildung 3.2.

Diese *partielle Rumpfladungsdichte* $\rho_{\text{core}}^{\text{part}}$ wird in der parametrisierten Form

$$\rho_{\text{core}}^{\text{part}}(r) = (a_{\text{nlcc}} + b_{\text{nlcc}} r^2) \exp(-\alpha_{\text{nlcc}} r^2) \quad (2.29)$$

weitergegeben ([dalC93]).

Da die XC-Energie nun (durch die auftretende Rumpfladung) explizit von den Ionenkoordinaten abhängt, ergeben sich durch die Verwendung der nichtlinearen Rumpfkorrektur zusätzliche Beiträge in der Störungsrechnung (Kap. 4.3); diese sind in Referenz [dalC93] angegeben.

2.4 Impulsraumdarstellung des Kohn-Sham-Zyklusses und der Gesamtenergie

Mit dem Elektron-Ion-Potential aus (2.17) ist das Kohn-Sham-Potential (2.15) gitterperiodisch. Damit können als Lösung Bloch-Funktionen

$$\varphi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.30)$$

angesetzt werden. Hier indiziert j die Valenzbänder des Festkörpers, \mathbf{k} ist ein Wellenvektor in der ersten Brillouinzone. Die Funktionen $u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ in diesem Ansatz haben die Translationssymmetrie des Bravais-Gitters,

$$u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}(\mathbf{l})) = u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

können also für jedes \mathbf{k} nach den reziproken Gittervektoren $\{\mathbf{G}\}$ entwickelt werden:²

$$u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} a_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Dabei werden periodische (Born-von-Kármán-) Randbedingungen mit einem Periodizitätsvolumen V_{BvK} von $N_1 \times N_2 \times N_3$ primitiven Einheitszellen angenommen, und $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$. Ω ist das Volumen einer primitiven Einheitszelle. Mit (2.30) und (2.31) ist dann

$$\varphi_{j\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} a_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (2.32)$$

Mit der Notation $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r})$ wird die Kohn-Sham-Gleichung (2.13) zu

$$\sum_{\mathbf{G}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right) a_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} \epsilon_{j\mathbf{k}} a_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle.$$

Die Projektion auf $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' |$ ergibt dann nach Auswertung des Laplace-Operators unter Ausnutzung der Orthogonalität ebener Wellen

$$\sum_{\mathbf{G}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \epsilon_{j\mathbf{k}} \right) \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | V_{\text{KS}} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \right\} a_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = 0. \quad (2.33)$$

Aus der Lösung dieses linearen Gleichungssystems in \mathbf{G} und \mathbf{G}' erhält man für jedes \mathbf{k} die Kohn-Sham-Eigenenergien $\epsilon_{j\mathbf{k}}$ und die Entwicklungskoeffizienten $a_j(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ der Kohn-Sham-Wellenfunktionen $\varphi_{j\mathbf{k}}$. Für die Entwicklungskoeffizienten der Elektronendichte, $\rho(\mathbf{G})$, erhält man leicht den Ausdruck

$$\rho(\mathbf{G}) = 2_\sigma \sum_{j,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}'} f_{j\mathbf{k}} a_j^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') a_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}). \quad (2.34)$$

Die Besetzungszahlen $f_{j\mathbf{k}}$ vereinfachen sich in Halbleitern und Isolatoren zu $f_{v\mathbf{k}} = 1$ für Valenzbandzustände v und $f_{c\mathbf{k}} = 0$ für Leitungsbandzustände c .

²In den folgenden Summationen steht \mathbf{G} für diese Menge der reziproken Gittervektoren.

Die Berechnung der Matrixelemente $V_{\text{KS}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ (für jeweils einen gegebenen Wellenvektor \mathbf{k} , dessen Notation im Weiteren unterdrückt wird) des Kohn-Sham-Potentials mit den Entwicklungsfunktionen,

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') := \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | V_{\text{KS}} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' \left| V_{\text{H}} + V_{\text{XC}} + \sum_{\mathbf{l}, \kappa} V_{\text{ion}}^{\text{PS}, \kappa} \right| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right\rangle,$$

ist in vielen Arbeiten vorgeführt [Ihm79, Sch94, Sin96].

Man erhält

$$V_{\text{H}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = 4\pi e^2 \frac{\rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G})}{|\mathbf{G}' - \mathbf{G}|^2}, \quad (2.35)$$

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{1}{N\Omega} \int d\mathbf{r} V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \exp(-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}), \quad (2.36)$$

$$\sum_{\mathbf{l}, \kappa} V_{\text{loc}}^{\text{PS}, \kappa}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa} S_{\kappa}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \int d\mathbf{r} V_{\text{loc}}^{\text{PS}, \kappa}(|\mathbf{r}|) \exp(-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}), \quad (2.37)$$

$$\sum_{\mathbf{l}, \kappa} V_{\text{nl}, l}^{\text{PS}, \kappa}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa} S_{\kappa}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \mathcal{V}_{l\kappa}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}), \quad (2.38)$$

mit dem Strukturfaktor $S_{\kappa}(\mathbf{G}) = \exp(i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_{\kappa})$ und

$$\mathcal{V}_{l\kappa}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) = 4\pi(-1)^l(2l+1) \int d\mathbf{r} r^2 j_l(|\mathbf{q}'|r) j_l(|\mathbf{q}|r) P_l\left(\cos\left(\frac{\mathbf{q}' \cdot \mathbf{q}}{|\mathbf{q}'||\mathbf{q}|}\right)\right) V_{\text{nl}, l}^{\text{PS}, \kappa}(r);$$

j_l sind die sphärischen Besselfunktionen, P_l die Legendrepolynome.

Für die Gesamtenergie des Elektronensystems (2.16) erhält man dann zunächst mit $v_{\text{XC}} = \frac{\delta \epsilon_{\text{XC}}}{\delta \rho}$ pro Elementarzelle

$$E_{\text{el}} = \frac{2\sigma}{N} \sum_{j, \mathbf{k}} f_{j\mathbf{k}} \epsilon_{j\mathbf{k}} - 4\pi e^2 \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G}} \frac{\rho^*(\mathbf{G})\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{G}} (\epsilon_{\text{XC}}(\mathbf{G}) - v_{\text{XC}}(\mathbf{G})) \rho(\mathbf{G}).$$

Hier ist jedoch der $(\mathbf{G} = 0)$ -Term im Hartree-Beitrag divergent. Ebenso divergiert wegen des langreichweitigen Charakters des lokalen Teils der Pseudopotentiale der $(\mathbf{G} = 0)$ -Term in (2.37). Auch die Impulsraumdarstellung für die Ion-Ion-Wechselwirkung (2.5) weist eine solche Divergenz auf. In der Arbeit [Ihm79] ist

gezeigt, dass sich diese Divergenzen in folgendem Sinne kompensieren: Wenn man den Kohn-Sham-Zyklus unter Vernachlässigung der ($\mathbf{G} = 0$)-Terme im Hartree- und in den lokalen Pseudopotentialen löst, dann ergibt eine Modifizierung der Ewald-summation die korrekte Gesamtenergie des Kristalls.

Der endgültige Ausdruck für diese ist dann [Ihm79, Schm98]

$$E_{\text{tot}} = \frac{2\sigma}{N} \sum_{j,\mathbf{k}} f_{j\mathbf{k}} \epsilon_{j\mathbf{k}} - 4\pi e^2 \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\rho^*(\mathbf{G})\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{G}} (\epsilon_{\text{XC}}(\mathbf{G}) - v_{\text{XC}}(\mathbf{G})) \rho(\mathbf{G}) + \gamma_{\text{EW}}, \quad (2.39)$$

mit

$$\gamma_{\text{EW}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{1}{2} \left(\sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta}\right)}{|\mathbf{G}|^2} \left| \sum_{\kappa} \exp(i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_{\kappa}) \right|^2 - \frac{1}{2\eta} \left(\sum_{\kappa} Z_{\kappa} \right)^2 \right) - \frac{e^2}{2} \sqrt{\frac{2\eta}{\pi}} \sum_{\kappa} Z_{\kappa}^2 ;$$

η ist der Konvergenzparameter im Ewald-Verfahren ([Mar71]).

In den oben angegebenen Ausdrücken sieht man, dass die beiden wesentlichen Parameter dieser Darstellung die Basis $\{\mathbf{G}\}$ im reziproken Raum und der Satz von Wellenvektoren $\{\mathbf{k}\}$, für die der Kohn-Sham-Zyklus gelöst wird, darstellen.

Die Basis der ebenen Wellen \mathbf{G} beschränkt man für jeden Wellenzahlvektor \mathbf{k} durch einen Maximalwert E_{cut} (*Abschneideenergie*) für die kinetische Energie der zugehörigen Zustände $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \leq E_{\text{cut}}. \quad (2.40)$$

Das führt zu einer eigenen, endlichen Basis für jedes \mathbf{k} .

Bei der Wahl der (eigentlich unendlich dicht in der ersten Brillouinzone zu wählenden) Wellenvektoren \mathbf{k} der Bloch-Zustände beschränkt man sich zunächst auf ein diskretes Gitter. Diese Diskretisierung

$$k_{\mathbf{n}} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$

mit $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$, $n_i = 0, \dots, (N_i - 1)$, unter der Nebenbedingung, dass die $k_{\mathbf{n}}$ in der ersten Brillouinzone liegen, entspricht gerade der Verwendung eines Born-von-Kármán-Volumens aus $N_1 \times N_2 \times N_3$ primitiven Einheitszellen im direkten Raum.

Aufgrund der Symmetrie des Kristalls können die Eigenlösungen und -energien zu mehreren dieser Stützstellen $k_{\mathbf{n}}$ miteinander verknüpft werden bzw. sind im Fall der Kohn-Sham-Energieeigenwerte gleich. Dann kann man alle zu einem solchen Stern der Größe w gehörigen Vektoren durch einen Repräsentanten ersetzen, der in auftretenden Summationen das Gewicht w erhält. Für die Wahl dieses nicht mehr durch Symmetrie reduzierbaren Satzes an Stützstellen, den *Speziellen Punkten*, gibt es mehrere bewährte Verfahren (z. B. [Cha73, Mon76]).

In der vorliegenden Arbeit wird das Verfahren nach MONKHORST und PACK ([Mon76]) verwendet. Hierbei wird zur Vermeidung von (für eine approximative Summation ungünstigen) Hochsymmetriepunkten das diskrete Netz $\{k_{\mathbf{n}}\}$ um $\mathbf{k}_0 = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \frac{1}{N_i} \mathbf{b}_i$ vom Ursprung weg verschoben.

Zum Abschluss dieses Kapitels soll noch ein technisches Detail der iterativen Lösung des Kohn-Sham-Zyklusses, der in der Impulsraumdarstellung aus den Gleichungen (2.33), (2.34) und (2.35)–(2.38) besteht, beschrieben werden; dieser Punkt wird sich später als wesentlich für die Konvergenz herausstellen.

Bei der Iteration wird, ausgehend von einer Startladungsdichte ρ_n mit zugehörigem Kohn-Sham-Potential $V_{\text{KS},n}$, die Kohn-Sham-Gleichung (2.33) diagonalisiert und mit den Eigenlösungen eine neue Ladungsdichte, $\rho_{(n+1)}$, gemäß (2.34) konstruiert. Aus dieser erhält man ein neues Potential $V_{\text{KS},(n+1)}$, das für die nächste Iteration zu verwenden wäre. Nun führt eine komplette Ersetzung von $V_{\text{KS},n}$ durch $V_{\text{KS},(n+1)}$ zu einem oszillatorischen Verhalten der Iteration. Eine wesentlich schnellere Konvergenz (oder in manchen Fällen überhaupt erst Konvergenz) erhält man, wenn man stattdessen für die folgende Iteration eine Mischung aus $V_{\text{KS},n}$ und $V_{\text{KS},(n+1)}$ verwendet. Im einfachsten Fall wäre dies

$$V_{\text{KS},(n+1)}^{\text{mix}} = V_{\text{KS},n} + \beta (V_{\text{KS},(n+1)} - V_{\text{KS},n})$$

mit einem Parameter $\beta \in [0,1]$. Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren greift auf ein ähnliches Mixing aus $V_{\text{KS},(n+1)}$ und den Potentialen der letzten drei Iterationen zurück.

Das Kriterium für die Konvergenz ist dann, dass die mittlere Differenz der Potentiale $V_{\text{KS},(n+1)} - V_{\text{KS},n}$, also der Mittelwert der Differenzen der jeweiligen Matrixelemente, unter einem kritischen Wert $\varepsilon_{V_{\text{KS}}}$ liegt. Für sensible Systeme, wie z. B. einige Halbleiteroberflächen, muss ein sehr konservatives Mixing (kleines β) verwendet werden, um überhaupt eine Konvergenz zu erreichen.

Strukturelle und elektronische Eigenschaften

3.1 Konstruktion der Pseudopotentiale und Konvergenzbetrachtungen

Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale wurden nach dem Verfahren [Trou91] generiert und in der in Referenz [Bac82] vorgeschlagenen Form parametrisiert (vgl. Abschnitt 2.3.1); vergleichend wurden auch die in [Bac82] tabellierten Potentiale getestet. Bei der Konstruktion und Anwendung sind an Parametern zu berücksichtigen:

- die Abschneideradien $r_{\text{cut},l}$ für die einzelnen Drehimpulskomponenten,
- die Unterscheidung in Rumpf- und Valenzzustände,
- die elektronische Konfiguration, mithilfe derer ein angeregter Drehimpulszustand konstruiert wird, und
- gegebenenfalls die Berücksichtigung einer partiellen Rumpfladungsdichte und deren Abschneideparameter x_{nlec} .

Grundsätzlich ist zu einem solchen Vergleich verschiedener konstruierter Potentiale zu sagen, dass im Grenzwert sehr hoher Abschneideenergien, sehr kleiner Abschneideradien für die atomaren Wellenfunktionen und unter Berücksichtigung tiefer liegender Elektronenzustände (hier der $4d$ -Zustände für Sn und Te bzw. des $3d$ -Zustands für Ge) — wobei die beiden letzteren Punkte wiederum auf Kosten der

Konvergenzgeschwindigkeit in der Basis ebener Wellen gehen — alle Konstruktionsverfahren und -parameter dieselben Resultate ergeben müssen. Die Wahl der Parameter muss also vor allem als eine Optimierung des Konvergenzverhaltens verstanden werden.

Zunächst werden hierzu die atomaren All-electron-Energieniveaus der Elemente Ge, Sn und Te gegenübergestellt (Abb. 3.1).

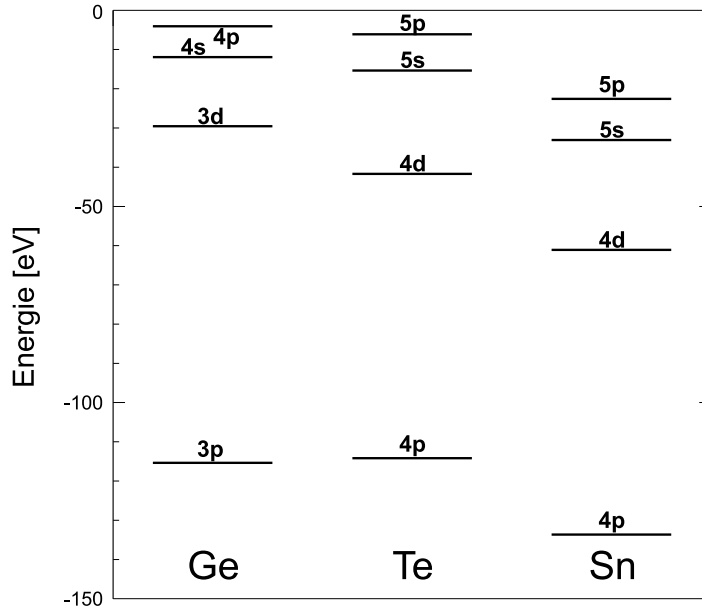


Abbildung 3.1: Atomare All-electron-Energieniveaus der Elemente Ge, Sn und Te.

Die höchstliegenden s - und p -Niveaus sind in jedem Fall als Valenzzustände zu betrachten. Für Te liegt der $4d$ -Zustand sehr nahe dem $5s$ -Zustand von Sn. Eine Behandlung von d -Schalen als Valenzelektronen erfordert (vgl. [Sin96]) sehr große Basissätze bei einer Beschreibung mit ebenen Wellen; verzichtet man darauf, so ist die Verwendung der nlcc für das Te-Potential in SnTe deutlich angezeigt. Für Ge-Te ist die Situation weniger eindeutig; die $3d$ -Elektronen von Ge kommen für die Verwendung der nlcc infrage.

Die Abscheideradien für $l = 0$ wurden jeweils $0,15 a_B$ außerhalb des äußersten Maximums der Wellenfunktionen gewählt, für $l = 1$ $0,15 a_B$ innerhalb des äußersten Maximums. Damit ist eine sehr gute Übereinstimmung der All-electron- mit den Pseudowellenfunktionen ab $r = 1,2 a_B$ bei Ge bzw. $r = 1,4 a_B$ bei Sn und Te gewährleistet. Für die exakten Konstruktionsdaten siehe Anhang A.

Insgesamt wurden Pseudopotentiale mit den folgenden Daten konstruiert:

Label	$(l = 0, 1)$ -Konf.	$(l = 2)$ -Konf.	$(l = 2)$ -Ionis.	nlcc	x_{nlcc}
Ge2	$4s^2 4p^2$	$4s^1 4p^{0,75} 4d^{0,25}$	+2	nein	
Ge3	$4s^2 4p^2$	$4s^1 4p^{0,75} 4d^{0,25}$	+2	ja	0,1
Ge4	$4s^2 4p^2$	$4s^{1,5} 4p^{1,25} 4d^{0,25}$	+1	ja	0,1
Ge5	$4s^2 4p^2$	$4s^1 4p^{0,75} 4d^{0,25}$	+2	ja	0,5
Ge6	$4s^2 4p^2$	$4s^{1,5} 4p^{1,25} 4d^{0,25}$	+1	ja	0,5
Sn2	$5s^2 5p^2$	$5s^1 5p^{0,75} 5d^{0,25}$	+2	nein	
Sn3	$5s^2 5p^2$	$5s^{1,5} 5p^{1,25} 5d^{0,25}$	+1	nein	
Te2	$5s^2 5p^4$	$5s^1 5p^{2,75} 5d^{0,25}$	+2	nein	
Te3	$5s^2 5p^4$	$5s^{1,5} 5p^{3,25} 5d^{0,25}$	+1	nein	
Te4	$5s^2 5p^4$	$5s^1 5p^{2,75} 5d^{0,25}$	+2	ja	0,2
Te5	$5s^2 5p^4$	$5s^{1,5} 5p^{3,25} 5d^{0,25}$	+1	ja	0,2
Te6	$5s^2 5p^4$	$5s^1 5p^{2,75} 5d^{0,25}$	+2	ja	0,5
Te7	$5s^2 5p^4$	$5s^{1,5} 5p^{3,25} 5d^{0,25}$	+1	ja	0,5

Tabelle 3.1: Konstruktionsdaten der Pseudopotentiale. Die zweite Spalte gibt an, mit welchen Elektronenkonfiguration die $(l=0)$ - und $(l=1)$ -Zustände konstruiert wurden, die dritte Spalte die Konfiguration des angeregten $(l=2)$ -Zustands, die vierte den Grad der Ionisierung der letzteren. Der Parameter x_{nlcc} charakterisiert ggf. die weitergegebene partielle Rumpfladung, vgl. Abschnitt 2.3.2.

Die Potentiale Ge1, Sn1 und Te1 sind die jeweiligen (“BHS”)-Potentiale aus [Bac82].

Abbildung 3.2 zeigt die radialen Ladungsdichten für Ge in der Konfiguration Ge5 (Valenzzustand $4s^2 4p^2$). Das Maximum der Gesamt-Rumpfladungsdichte liegt bei einem Wert mehr als eine Größenordnung über der gewählten Darstellung. Erkennbar ist insbesondere auch die Bedeutung des Parameters x_{nlcc} . In Abbildung 3.3 sind die ionischen Pseudopotentiale für den $(l = 0)$ - und den $(l = 1)$ -Zustand dargestellt. Man sieht den $(-\frac{1}{r})$ -Verlauf für $r \rightarrow \infty$ und die glatte Form für $r \rightarrow 0$, sowie das gewünschte schnelle Abklingen der Fourierkomponenten.

Die Potentiale wurden anhand des Ergebnisses für den kubischen Gitterparameter der jeweiligen β -Struktur verglichen. Die Rechnungen wurden für sinnvoll erscheinende Paare von Potentialen durchgeführt; dabei wurden die weiteren Parameter der Methode, die Abschneideenergie und die Zahl der speziellen Punkte, so gesetzt, dass die Rechnungen auf jeden Fall konvergent sind. Als Abschneideenergie der

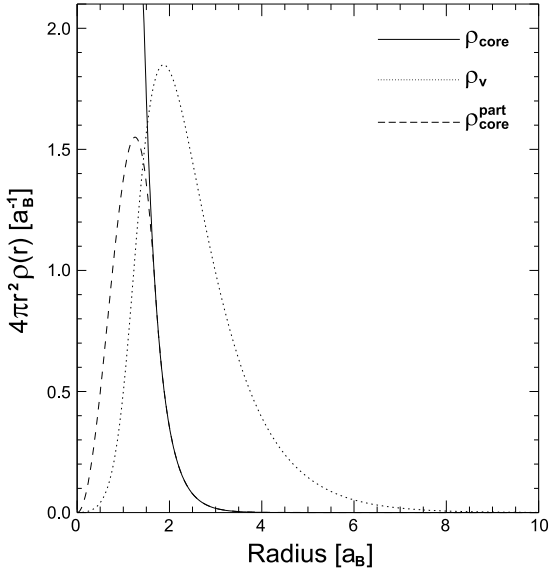


Abbildung 3.2: Radiale Rumpf-, Valenz- und partielle Rumpfladungsdichten, am Beispiel der Konfiguration Ge5.

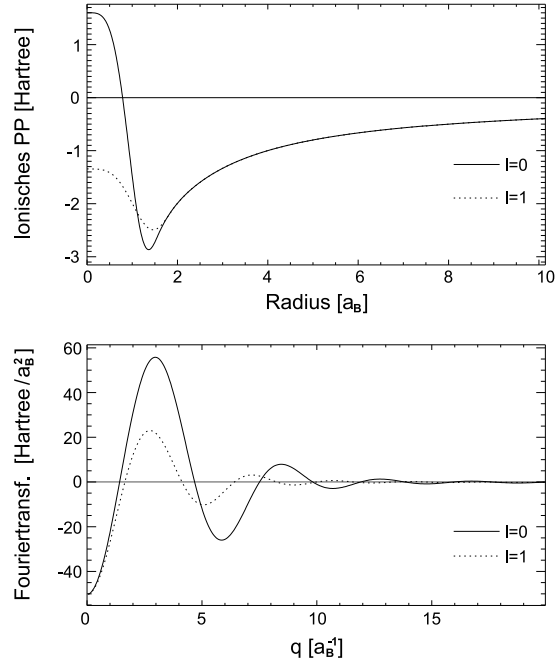


Abbildung 3.3: Ionische Pseudopotentiale und ihre Fouriertransformaten, am Beispiel der Konfiguration Ge5.

Basis ebener Wellen wurde $E_{\text{cut}} = 35 \text{ Ryd}$ gewählt, für die Summationen im reziproken Raum ein Satz von 60 Punkten im irreduziblen Teil der ersten Brillouinzone; letzteres entspricht einem $8 \times 8 \times 8$ -Netz im \mathbf{k} -Raum.

Als experimentelle Vergleichsdaten dienen für SnTe der Messwert $a_0(T = 300 \text{ K}) = 6,3268 \text{ \AA}$ aus Referenz [Bre71] und für GeTe $a_0(T = 669 \text{ K}) = 6,0121 \text{ \AA}$ aus [Zhu67] (in [LB83]). Diese Daten wurden mithilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ aus [Tou77] nach $T = 0 \text{ K}$ extrapoliert. Die Vergleichswerte sind dann

$$\begin{aligned} \text{GeTe : } a_0(T = 0 \text{ K}) &= 5,9659 \text{ \AA} = 11,2739 a_B, \\ \text{SnTe : } a_0(T = 0 \text{ K}) &= 6,2947 \text{ \AA} = 11,8952 a_B. \end{aligned}$$

Für GeTe ergaben die Testrechnungen die in Tabelle 3.2 angegebenen Werte.

Man sieht, dass die Verwendung der nlcc für das Germanium-Atom eine Verbesserung darstellt. Für Tellur ergibt das Potential Te3 konstant bessere Ergebnisse. Die BHS-Potentiale liefern eine größere Abweichung für die gewählten Parameter der Rechnung; das ist vor allem ein Problem der Konvergenz der Entwicklung nach ebenen Wellen. Für alle Berechnungen zur α - und zur β -Phase von GeTe wurden

die Potentiale Ge5 und Te3 verwendet. Ihre Parametrisierungen sind im Anhang A angegeben.

Die Resultate der Testrechnungen für SnTe sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Die Unterschiede fallen hier etwas weniger deutlich aus als bei GeTe. Die Berücksichtigung einer partiellen Rumpfladungsdichte für Te verbessert die Ergebnisse. In den folgenden Rechnungen wurden die Potentiale Sn3 und Te7 benutzt.

Potentiale	a_0 [a_B]	Δa_0 [%]
Ge1/Te1	11,0663	-1,841
Ge2/Te2	11,0068	-2,369
Ge3/Te2	11,0460	-2,021
Ge3/Te3	11,1099	-1,454
Ge4/Te2	10,9225	-3,117
Ge4/Te3	10,9758	-2,644
Ge5/Te2	11,0645	-1,858
Ge5/Te3	11,1163	-1,398
Ge6/Te2	10,8597	-3,674
Ge6/Te3	10,9057	-3,266

Tabelle 3.2: Berechnete kubische Gitterparameter und prozentuale Abweichung vom experimentellen Wert mit verschiedenen Pseudopotential-Kombinationen für GeTe.

Potentiale	a_0 [a_B]	Δa_0 [%]
Sn1/Te1	11,7105	-1,553
Sn2/Te2	11,6662	-1,925
Sn2/Te4	11,6984	-1,654
Sn2/Te5	11,6839	-1,776
Sn2/Te6	11,6854	-1,764
Sn2/Te7	11,7163	-1,504
Sn3/Te4	11,7481	-1,237
Sn3/Te5	11,7249	-1,432
Sn3/Te6	11,7134	-1,529
Sn3/Te7	11,7568	-1,163

Tabelle 3.3: Wie Tabelle 3.2, hier für SnTe.

Nun wird die **Konvergenz der Entwicklung nach ebenen Wellen** untersucht, also die Konvergenz der Grundzustandsrechnungen mit dem Parameter E_{cut} . Dies geschieht für die β -Phase der beiden Substanzen anhand der Berechnung der Gesamtenergie und des kubischen Gitterparameters. Für die α -Phase wurde ebenfalls die Gesamtenergie betrachtet und die Konvergenz hier mit der in der jeweiligen β -Phase verglichen.

Die Rechnungen für die Gesamtenergie wurden bei den jeweiligen experimentellen Gitterparametern und mit 60 speziellen Punkte im irreduziblen Teil der ersten Brillouinzone durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt stellvertretend das Ergebnis für β -GeTe, Abbildung 3.5 das entsprechende für α -GeTe.

Für β -GeTe wurde eine Abschneideenergie von $E_{\text{cut}} = 20$ Ryd gewählt. Eine wesentliche weitere Verbesserung der Konvergenz erhält man erst ab etwa 35 Ryd, was aber numerisch mit der verwendeten Methode nicht mehr handhabbar ist. Die getroffene Wahl entspricht einem Basissatz von rund 4300 \mathbf{G} -Vektoren. Bei α -GeTe beobachtet man eine etwas schnellere Konvergenz. Die Abschneideenergie wurde hier zu $E_{\text{cut}} = 17$ Ryd festgelegt.

Bei SnTe findet man ein sehr ähnliches Verhalten. Im Weiteren wird $E_{\text{cut}} = 20$ Ryd für β -SnTe und $E_{\text{cut}} = 18$ Ryd für α -SnTe verwendet.

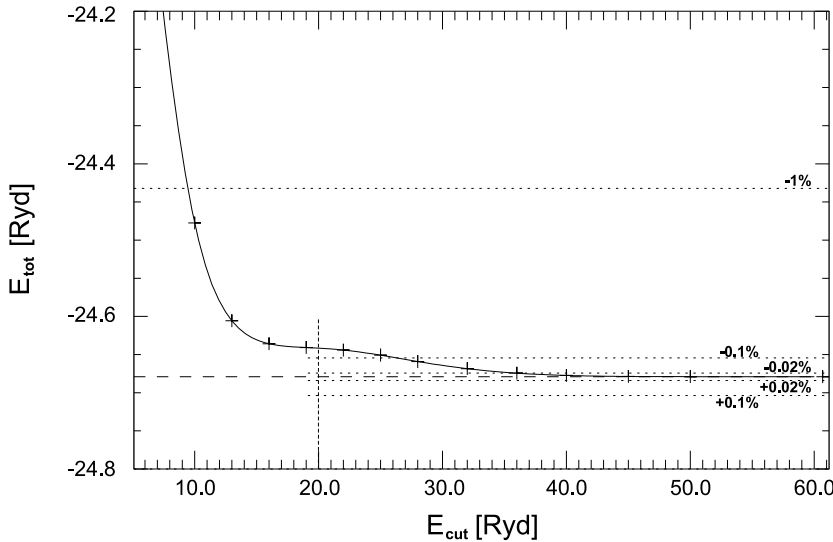


Abbildung 3.4: Konvergenz der Gesamtenergie E_{tot} in Abhängigkeit von der Abschneideenergie E_{cut} für β -GeTe. E_{tot} bezeichnet hier und im Weiteren immer die Gesamtenergie pro Elementarzelle. Der in den folgenden Rechnungen verwendete Wert für E_{cut} ist gekennzeichnet.

Für die β -Strukturen wurde ferner das Konvergenzverhalten der relaxierten kubischen Gitterkonstante mit der Abschneideenergie betrachtet. Das Resultat, auch hier exemplarisch für GeTe, zeigt Abbildung 3.6; das Bild für SnTe ist wiederum sehr ähnlich.

Für α -GeTe wurden zusätzlich bei $E_{\text{cut}} = 17 \text{ Ryd}$ und $E_{\text{cut}} = 34 \text{ Ryd}$ die Ergebnisse der Relaxierung für jeden der drei Gitterparameter a_0 , α und δ verglichen, wobei für die jeweils anderen beiden der experimentelle Wert verwendet wurde. Die Verdoppelung der Abschneideenergie bewirkt dabei für jeden Gitterparameter nur eine Veränderung von unter 0,2 %.

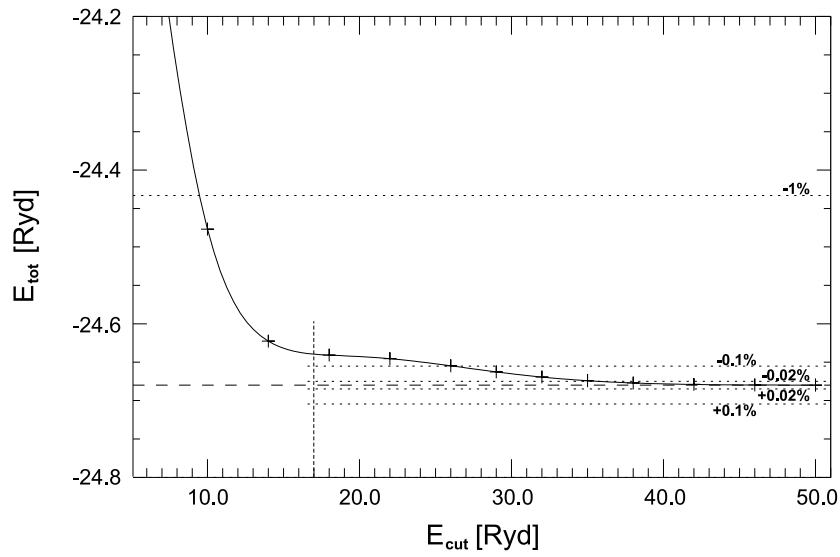


Abbildung 3.5: Wie Abbildung 3.4, für α -GeTe.

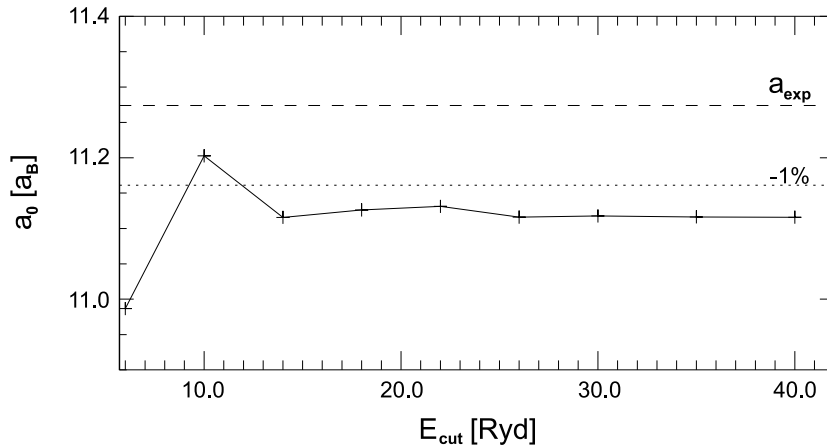


Abbildung 3.6: Konvergenz des relaxierten kubischen Gitterparameters mit der Abschneideenergie, für β -GeTe.

Zuletzt wurde noch die Konvergenz von Grundzustandsenergien und kubischen Gitterparametern mit der **Dichte des $N \times N \times N$ -Netzes von k -Punkten** im reziproken Raum (bzw. der Anzahl der speziellen Punkte im irreduziblen Teil der ersten Brillouinzone) untersucht. Dazu wurden Netze mit $N = 4$ (10 Punkte), $N = 6$ (28 Punkte), $N = 8$ (60 Punkte) und $N = 10$ (110 Punkte) betrachtet. Das Ergebnis für die Gesamtenergie ändert sich jeweils nur um weniger als 0,002 %. Auch die Bestimmung der relaxierten Gitterparameter für die verschiedenen Sätze spezieller Punkte zeigt keine nennenswerte Veränderung ab dem $6 \times 6 \times 6$ -Netz. Dieses wurde im Weiteren verwendet.

3.2 Strukturelle Eigenschaften der β -Phase von GeTe und SnTe

Für die Struktur der β -Phasen sind mit den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Konvergenzuntersuchungen schon die wesentlichen Ergebnisse gewonnen. Es wurden die Grundzustandsenergien für 11 Stützstellen in einem Intervall von -14% bis $+13\%$ um den jeweiligen experimentellen Wert herum berechnet und an die VINET-Zustandsgleichung ([Vin89]) angepasst. Daraus erhält man einen Wert für den relaxierten Gitterparameter, darüber hinaus auch noch den Bulkmodul und dessen Ableitung nach dem Druck.

Die Anpassung an diese Zustandsgleichung zeigt auch, dass das in Referenz [Rig95] beschriebene Problem einer nicht konstanten Anzahl von Basisfunktionen bei verschiedenen Gitterparametern in den hier durchgeführten Rechnungen keine Rolle spielt. Es tritt hauptsächlich bei sehr kleinen Abschneideenergien und einer sehr geringen Zahl spezieller Punkte auf und äußert sich in Sprüngen der Gesamtenergie bei Variation der Gitterkonstante (bzw. des Volumens der Elementarzelle).

Die experimentellen Werte für die kubischen Gitterparameter sind in Abschnitt 3.1 angegeben. Für den Bulkmodul von GeTe existieren keine Messwerte.¹ Als Vergleichswert wurde das Ergebnis aus Referenz [Rab87], einer anderen DFT-Rechnung, verwendet. Für SnTe existiert ein Messwert von $B_0 = 460$ kbar für $T = 0$ K (Referenz [Bea69]) sowie ebenfalls der Wert aus einer DFT-Rechnung [Rab85].

Die Ergebnisse dieser Arbeit für β -GeTe sind in Tabelle 3.4 im Vergleich mit den experimentellen Werten und anderen Rechnungen zusammengestellt. Hier sind auch die Ergebnisse einer zusätzlich durchgeführten GGA-Rechnung angegeben; für diese wurde das Paket "Vienna ab-initio Simulation Package" (VASP), vgl. Referenz

¹Dies ist bedingt durch die hohe Übergangstemperatur von GeTe in die α -Phase und der Schwierigkeit der Präparation von Proben hoher Qualität, vgl. [Rab87].

[Kre96], verwendet. Diese Methode benutzt ultrasofte Pseudopotentiale und die Conjugate-gradients-Methode zur Minimierung des Energiefunktional. Die Rechnungen damit wurden auf einem $8 \times 8 \times 8$ -Netz spezieller Punkte durchgeführt.

Man sieht, dass die Verwendung der GGA zu einer Überschätzung der Bindungsabstände etwa in der gleichen Größenordnung führt, in der die LDA sie unterschätzt. Die Ergebnisse dieser Arbeit für die Gitterkonstante sind etwas besser als die der Pseudopotential-LDA-Rechnung [Rab87]; Abweichungen um etwa 1 % nach unten sind typisch für LDA-Rechnungen mit der hier verwendeten Methode.

Tabelle 3.5 zeigt den analogen Vergleich der berechneten Daten für β -SnTe mit anderen Arbeiten.

Es ergibt sich dasselbe Bild wie im Fall von β -GeTe. Die Rechnungen für den Bulkmodul ergeben in jedem Fall einen deutlich größeren Fehler; es ist bekannt, dass dies auch an einer langsameren Konvergenz dieser Größe (als einer zweiten Ableitung der Energie) in allen Entwicklungsparametern begründet liegt. Das Auftreten freier Ladungsträger im nicht perfekten Kristall führt hier ebenfalls zu Abweichungen, vgl. die Diskussion in Abschnitt 5.2.

	a_0 [a_B]	Δa_0 [%]	B_0 [kbar]	B'_0
Diese Arbeit (LDA)	11,145	-1,14	628,0	4,02
Diese Arbeit (GGA)	11,356	+0,73	510,3	4,42
DFT ([Rab87])	11,055	-1,94	510,0	
Exp. ([Zhu67])	11,274			

Tabelle 3.4: Vergleich der berechneten Gitterparameter für β -GeTe mit anderen Rechnungen und experimentellen Werten.

	a_0 [a_B]	Δa_0 [%]	B_0 [kbar]	ΔB_0 [%]	B'_0
Diese Arbeit (LDA)	11,758	-1,15	510,4	+11,0	4,35
Diese Arbeit (GGA)	12,089	+1,63	428,7	-6,80	4,55
DFT ([Rab85])	11,735	-1,35	490,0	+6,52	
Exp. ([Bre71]/[Bea69])	11,895		460,0		

Tabelle 3.5: Wie Tabelle 3.4, für β -SnTe.

3.3 Strukturelle Eigenschaften der α -Phase von GeTe und SnTe

Für die α -Strukturen ist die Energie in dem dreidimensionalen Parameterraum aus a_0 , α und δ (bzw. dem Zellvolumen Ω , α und δ) zu minimieren. Diese Minimierung wurde nach folgendem Schema auf N_Ω , N_α und N_δ Stützstellen für Ω , α bzw. δ durchgeführt:

1. Für jedes Paar (Ω_i, δ_j) Berechnung der Energie $E_{\Omega_i, \delta_j}(\alpha)$ auf N_α Stützstellen; daraus erhält man den Wert $\alpha_{\min}(\Omega_i, \delta_j)$ des jeweiligen Energieminimums.
2. Für jedes Ω_i Berechnung von $E_{\Omega_i}(\delta)$ auf den N_δ Stützstellen für δ ; dabei werden für α die Werte $\alpha_{\min}(\Omega_i, \delta_j)$ aus Schritt 1 verwendet. Das ergibt für jedes Volumen Ω_i den relaxierten Wert für den Parameter δ , $\delta_{\min}(\Omega_i)$.
3. Für jedes Ω_i Berechnung von $E_{\Omega_i}(\alpha)$ auf den N_α Stützstellen für α ; dabei werden für δ die relaxierten Werte $\delta_{\min}(\Omega_i)$ aus Schritt 2 verwendet. Das ergibt für jedes Volumen Ω_i den relaxierten Wert für den Parameter α , $\alpha_{\min}(\Omega_i)$.
4. Mit den Parametern $\alpha_{\min}(\Omega_i)$ und $\delta_{\min}(\Omega_i)$ aus den Schritten 2 und 3 ist für jeden Volumenwert Ω_i die Struktur relaxiert. Die Energie $E(\Omega_i, \alpha_{\min}(\Omega_i), \delta_{\min}(\Omega_i))$ wird auf den N_Ω Stützstellen berechnet. Aus der Anpassung der Vinet-Zustandsgleichung an diese Werte erhält man das relaxierte Zellvolumen Ω_{\min} (sowie den Bulkmodul etc.).

Nun werden die Parameter α und δ für dieses Ω_{\min} relaxiert:

5. Für Ω_{\min} und die N_δ Werte δ_j Bestimmung des relaxierten Parameters $\alpha_{\min}(\delta_j)$ analog zu Schritt 1.
6. Damit Berechnung von $E_{\Omega_{\min}}(\delta)$ auf den Stützstellen für δ unter Verwendung von $\alpha_{\min}(\delta_j)$ analog zu Schritt 2; das ergibt den relaxierten Parameter δ_{\min} .
7. Zu diesen Werten Ω_{\min} und δ_{\min} Relaxierung von α zu α_{\min} wie in Schritt 3.

Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass alle Relaxierungen von α und δ bei konstant gehaltenem Volumen der Elementarzelle durchgeführt werden. Damit kann kein Fehler durch eine variierende Zahl ebener Wellen während der Rechnung auftreten.

Die Minimierung benötigt die Berechnung der Grundzustandsenergie für $(N_\Omega + 1)(N_\alpha N_\delta + N_\alpha + N_\delta) + N_\Omega$ Konfigurationen. Das sind nur unwesentlich

mehr als die $N_\Omega N_\alpha N_\delta$, die nötig wären, wenn man das Minimum durch Anpassung eines Polynoms an die auf dem kompletten Stützstellennetz berechneten Energiewerte bestimmen würde. Dafür ist das verwendete Verfahren physikalischer und liefert eine feinere Nachminimierung der Parameter in der Umgebung des Energieminimums.

Als experimenteller Wert für die Kantenlänge der gestörten kubischen Gitterzelle von α -GeTe gibt die Referenz [Gol66] den Wert $a^{\text{cubic}} = 5,996 \text{ \AA}$ bei $T = 300 \text{ K}$ an. Mit den Werten für die thermische Ausdehnung aus [Tou77] erhält man für $T = 0 \text{ K}$ $a_0^{\text{cubic}} = 5,9720 \text{ \AA}$. Die oben genannte Referenz enthält für die Koordinate δ des Te-Untergitters in der Elementarzelle $\delta = 0,4746$, für den Winkel θ zwischen den Kanten des verzerrten fcc-Würfels $\theta = 88,18^\circ$. Dann ist $\alpha = 56,79^\circ$ und mithilfe des Zusammenhangs² $a^{\text{rhomb}} = a^{\text{cubic}} \cdot \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$ $a_0 = 8,1057 a_B$, und das Volumen der Elementarzelle $\Omega = 348,68 a_B^3$. Alternativ gibt Referenz [Coh64] (zitiert in Referenz [Luc74]) bei Zimmertemperatur die Werte $a^{\text{rhomb}} = 8,001 a_B$ und $\alpha = 58,25^\circ$ an. Für $T \rightarrow 0$ ergibt dies (α ist nach Referenz [Bus77] in diesem Temperaturbereich nahezu temperaturunabhängig) $a_0 = 7,9690 a_B$ und $\Omega = 343,50 a_B^3$. Für den Grenzwert des Winkels θ für verschwindende Dichte freier Ladungsträger p erhält man aus Referenz [Bus77] (zitiert in [LB83]) $\theta = 88,09^\circ$; damit ergibt sich hier für den Winkel α zwischen den Gittervektoren der rhomboedrischen Einheitszelle $\cos \alpha = 0,54999$ bzw. $\alpha = 56,63^\circ$.

Die Abhängigkeit des Parameters a^{cubic} von der Dichte freier Ladungsträger p für α -SnTe bei $T = 5 \text{ K}$ ist in Referenz [Iiz75] angegeben. Für $p \rightarrow 0$ erhält man $a^{\text{cubic}} = 6,327 \text{ \AA}$. Der Winkel θ beträgt für $T \rightarrow 0$ bei einer Probe mit $p = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ $\theta = 89,895^\circ$ ([Mul73], in [LB83]), daraus errechnet sich $\cos \alpha = 0,50275$ und $\alpha = 59,82^\circ$. Die rhomboedrische Gitterkonstante ist dann $a_0 = 8,4621 a_B$ und das Volumen der primitiven Einheitszelle $\Omega = 426,70 a_B^3$. Die Koordinate δ des Te-Untergitters ist $\delta = 0,4918$ für $T \rightarrow 0$ in einer Probe mit $p = 0,88 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [Iiz75].

Insgesamt zeigen diese Werte, dass die Störung der NaCl-Struktur in der Nieder-temperaturphase in GeTe sehr viel stärker ausgeprägt ist als in SnTe.

In den Tabellen 3.6 und 3.7 sind zunächst die Resultate der Relaxationen für α -GeTe bzw. α -SnTe mit den jeweiligen experimentellen Daten zusammengestellt. Die Daten der gewählten Stützstellen für die Relaxierung waren bei α -GeTe $N_\Omega = 7$, $\Omega \in [260 a_B^3, 440 a_B^3]$, $N_\alpha = 20$, $\alpha \in [27^\circ, 75^\circ]$ und $N_\delta = 6$, $\delta \in [0,420, 0,500]$, bei α -SnTe $N_\Omega = 9$, $\Omega \in [330 a_B^3, 530 a_B^3]$, $N_\alpha = 14$, $\alpha \in [50^\circ, 63^\circ]$ und $N_\delta = 8$, $\delta \in [0,460, 0,500]$.

²Mit Notationen ohne Index ist immer die rhomboedrische Gitterkonstante a^{rhomb} gemeint.

	Ω [a_B^3]	α	δ	$\Delta\Omega$ [%]	$\Delta\alpha$ [%]	$\Delta\delta$ [%]
Diese Arbeit	351,57	58,79°	0,4747	+0,83 ^(a) +2,35 ^(b)	+3,52 ^(a) +0,03 ^(b) +3,81 ^(c)	+0,03 ^(a)
Exp.	348,68 ^(a) 343,50 ^(b)	56,79° ^(a) 58,25° ^(b) 56,63° ^(c)	0,4746 ^(a)			

Tabelle 3.6: Ergebnisse für die relaxierten Gitterparameter Ω , α und δ von α -GeTe und Vergleich mit den experimentellen Daten:
^(a): Referenz [Gol66], ^(b): Referenz [Luc74], ^(c): Referenz [Bus77].

	Ω [a_B^3]	α	δ	$\Delta\Omega$ [%]	$\Delta\alpha$ [%]	$\Delta\delta$ [%]
Diese Arbeit	406,22	59,90°	0,4930	-4,80	+0,13	-0,24
Exp.	426,70 ^(a)	59,82° ^(b)	0,4918 ^(c)			

Tabelle 3.7: Wie Tabelle 3.6, für α -SnTe.

Experimentelle Daten: ^(a): Referenz [Iiz75] mit [Mul73],
^(b): Referenz [Mul73], ^(c): Referenz [Iiz75].

Die Ergebnisse für das Zellvolumen geben die Messwerte mit der für LDA-Rechnungen üblichen Genauigkeit wieder (die Fehler in a_0 betragen $-1,3\%$ bzw. $+0,35\%$ im Vergleich mit dem Wert aus [Gol66] bzw. [Luc74]). Die größten Fehler liefert die Berechnung des Winkels α ; allerdings finden sich hierfür auch widersprüchliche Messwerte. Da das Volumen der primitiven Elementarzelle eine Funktion von a_0 und α ist, tragen zum Fehler in Ω sowohl die Fehler der isotropen Ausdehnung a_0 als auch der Winkelverzerrung α bei. Mit sehr guter Genauigkeit wird der Parameter δ der Untergitterverschiebung, welcher auch der primäre Ordnungsparameter des Übergangs von der β - in die α -Phase ist, reproduziert.

In Referenz [Rab87] wurden Dichtefunktional-Rechnungen zur Relaxierung von α und δ bei festgehaltenem Zellvolumen (dem aus der Relaxierung der β -Struktur) durchgeführt. Die Ergebnisse, $\alpha = 58,8^\circ$ und $\delta = 0,475$ stimmen gut mit den in der vorliegenden Arbeit gefundenen Resultaten überein.

Die Ergebnisse für α -SnTe, Tabelle 3.7, zeigen ein ähnliches Bild.

Der Fehler in a_0 liegt hier bei $-1,7\%$. Anders als bei α -GeTe wird er nicht durch eine Abweichung in α mit umgekehrtem Vorzeichen kompensiert; davon rührt der deutlich größere Fehler in Ω her. Die Position des Te- Untergitters, δ , und hier auch der Winkel α stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Weitere experimentelle Vergleichswerte standen nicht zur Verfügung, die Resultate

der DFT-Rechnungen in Referenz [Rab85], wieder für festes Zellvolumen, stehen mit $\alpha = 59,878^\circ$ und $\delta = 0,492$ in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Die folgenden Abbildungen zeigen Details der Relaxationen für α -GeTe; hier sind die Effekte wesentlich deutlicher ausgeprägt als bei α -SnTe. Abbildung 3.7 zeigt die Relaxierung des Zellvolumens. Die auftretenden Energieunterschiede bei Variation des Volumens um $\pm 6\%$ um den Wert des Minimums herum liegen bei 0,002 Ryd pro Elementarzelle.

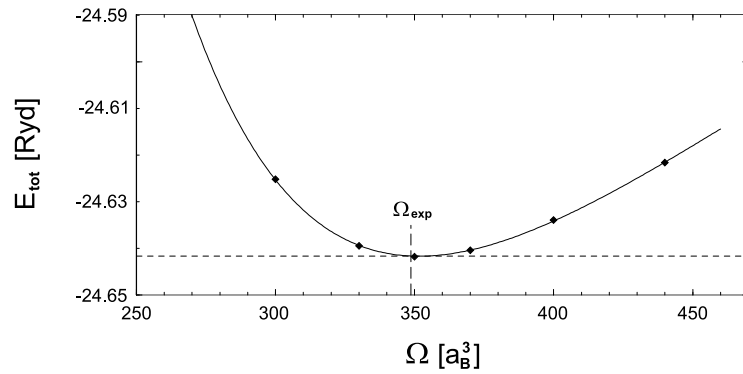


Abbildung 3.7: Gesamtenergie in Abhängigkeit vom Volumen der Elementarzelle für α -GeTe. Die Punkte sind die berechneten Werte, die durchgezogene Linie ist die Anpassung der Vinet-Zustandsgleichung.

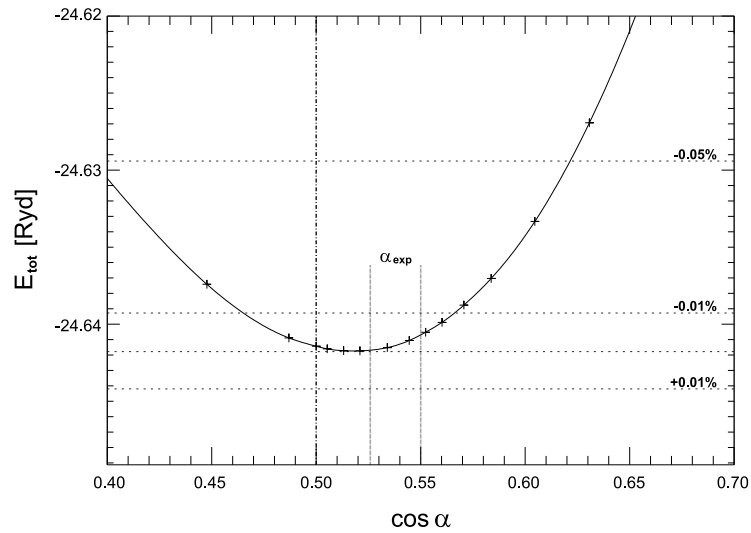


Abbildung 3.8: Gesamtenergie bei der Relaxierung des Gitterwinkels α für α -GeTe. Kreuze: Berechnete Werte, durchgezogene Linie: Spline-Interpolation.

In Abbildung 3.8 ist die abschließende Relaxierung des Winkels α (Schritt 7) dargestellt. Die Energiedifferenz zwischen dem Minimum und dem Wert für die unverzerrte Konfiguration ($\alpha = 60^\circ$) beträgt 0,00031 Ryd pro Elementarzelle. Die Kurve muss nicht symmetrisch um $\cos \alpha = 0,5$ sein, da hier das Te-Untergitter nicht mehr bei seiner symmetrischen Position liegt.

Abbildung 3.9 zeigt schließlich im oberen Teil die Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Untergitterkoordinate δ ; die Relaxierung ergibt hier eine Energiedifferenz

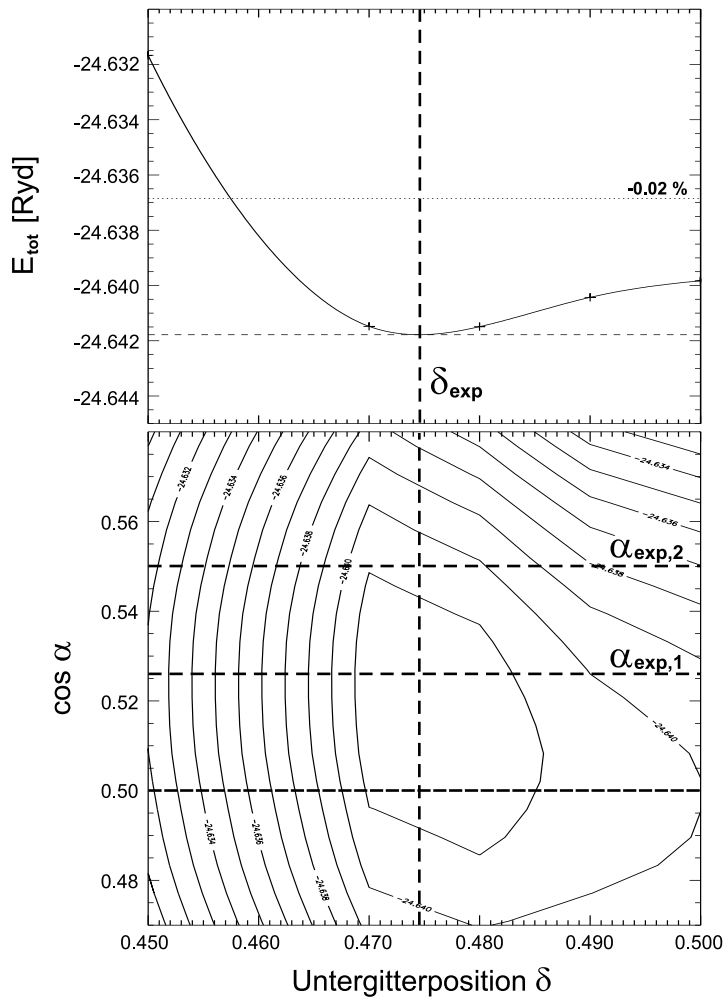


Abbildung 3.9: Oberes Bild: Gesamtenergie bei der Relaxierung der Untergitterkoordinate δ für α -GeTe. Kreuze: Berechnete Werte, durchgezogene Linie: Spline-Interpolation.

Unteres Bild: Konturplot der Energiefläche in Abhängigkeit von α und δ für relaxiertes Zellvolumen, Energiewerte in Ryd, Abstand zwischen zwei Niveaulinien 0,001 Ryd. Eingezeichnet ist der experimentelle Wert für δ und zwei Messwerte für α sowie die unverzerrte Konfiguration $\alpha = 60^\circ$.

von 0,0020 Ryd pro Elementarzelle. Der untere Teil zeigt die Energiefläche $E(\alpha, \delta)$, berechnet für den relaxierten Wert des Volumens der Elementarzelle (aus Schritt 5).

Für α -SnTe beträgt die Energieänderung pro Elementarzelle bei einer Variation von Ω um $\pm 6\%$ um den Wert des Minimums herum 0,0013 Ryd, bei der Relaxierung von α $2,1 \cdot 10^{-5}$ Ryd und bei der Relaxierung von δ $1,0 \cdot 10^{-5}$ Ryd. Damit ist der Zusammenhang zwischen der Energie und dem Zellvolumen vergleichbar mit dem bei α -GeTe. Die Relaxierung der beiden anderen Gitterparameter ist in α -SnTe sowohl hinsichtlich ihres Ausmaßes als auch des damit verbundenen Energiegewinnes wesentlich schwächer ausgeprägt als in α -GeTe. Insbesondere der sehr kleine Beitrag der Relaxierung von δ (Abbildung 3.10) fällt ins Auge.³ Dies ist vermutlich die Erklärung, warum die Berechnung des harmonischen Phononenspektrums für β -SnTe erfolgreich durchgeführt werden konnte, siehe Abschnitt 5.2.

³Dabei ist aber sichergestellt, dass die auftretende kleine Energiedifferenz nicht daher rührt, dass für die verschiedenen Konfigurationen unterschiedlich viele Kristallsymmetrien in der Rechnung verwendet wurden; und die resultierende Energiedifferenz liegt noch im Bereich der numerischen Genauigkeit der Methode. Der sprunghafte Verlauf resultiert lediglich aus der Genauigkeit der Ausgabe der Daten.

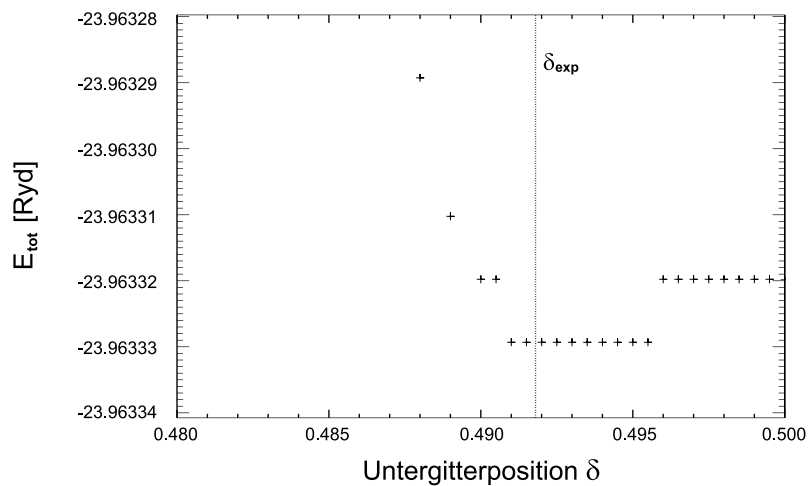


Abbildung 3.10: Gesamtenergie bei der Relaxierung der Untergitterkoordinate δ für α -SnTe.

3.4 Elektronische Eigenschaften

Die Berechnung der Grundzustandsenergie im Rahmen der DFT liefert auch die Fourierkoeffizienten der Elektronendichte, so dass diese und auch Dichteänderungen bei Änderungen der Gitterstruktur leicht untersucht werden können. Mit der Grundzustandsladungsdichte kennt man auch den vollen Kohn-Sham-Hamiltonoperator. Dieser kann nun für jeden Wellenvektor \mathbf{k} der Elektronen aufgestellt (Gleichungen (2.35)–(2.38)) und diagonalisiert werden. Hieraus erhält man für jedes beliebige \mathbf{k} die Energien der Einteilchenzustände im Kohn-Sham-Bild. Unter der Annahme schwach wechselwirkender Elektronen können diese als eine Näherung für die wirklichen Elektronenenergien verwendet werden. Trotz dieser starken Annahme erhält man so aus DFT-Rechnungen auch gute Näherungen jedenfalls für die Valenzbänder der elektronischen Bandstrukturen und die zugehörigen elektronischen Zustandsdichten. Da die Rechnungen angeregte Zustände nicht berücksichtigen, werden die Leitungsbänder weniger gut wiedergegeben; insbesondere eine Unterschätzung der elektronischen Bandlücke ist eine bekannte Schwäche der LDA.

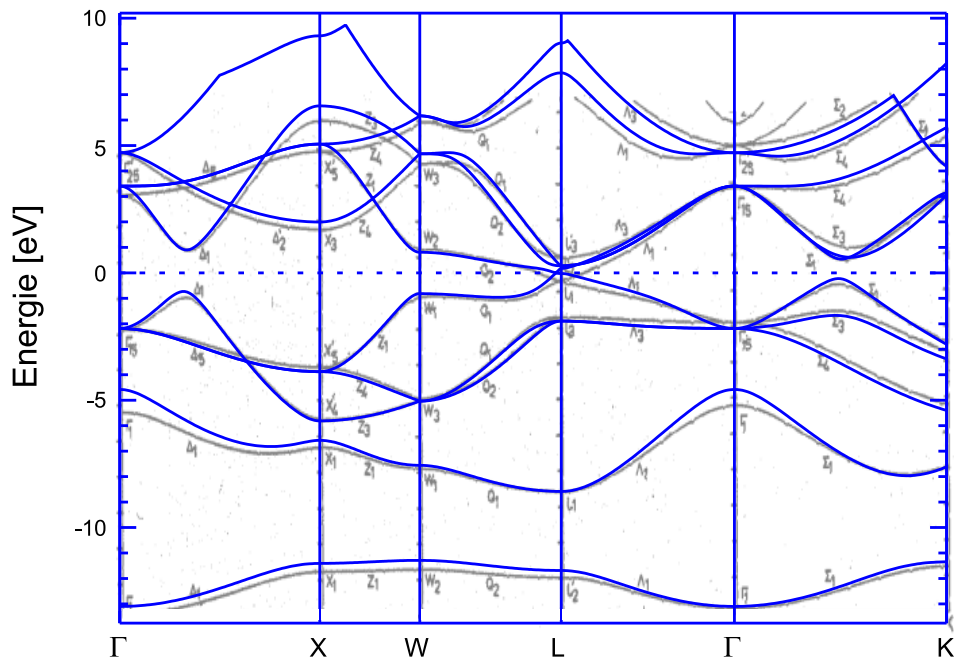


Abbildung 3.11: Berechnete elektronische Bandstruktur längs der Hochsymmetrierichtungen für β -SnTe.
 Fette Linien: LDA-Rechnungen dieser Arbeit; grauer Untergrund: Ergebnisse aus [Mel79].

Das Ergebnis für β -GeTe erscheint zunächst weniger gut. Die Bänder in der Umgebung der Fermienergie werden zufrieden stellend reproduziert, doch sowohl für die tiefer gelegenen gebundenen Zustände als auch für alle weiter von der Fermienergie entfernten Leitungsbänder zeigen sich sehr große Abweichungen. In der hier verwendeten Referenz wurde auch die Bandstruktur von β -SnTe berechnet. Der Vergleich dieser mit den neueren Rechnungen von [Mel79] zeigt allerdings gerade im Bereich der unteren Valenzbänder ähnliche Differenzen, die eher den in der vorliegenden Arbeit gefundenen stärker gekrümmten Verlauf bestätigen. Auch die Pseudopotential-LDA-Rechnungen in Referenz [Rab87] zeigen nahezu dasselbe Resultat.

Experimentelle Vergleichsdaten für die Bandstrukturen liegen nicht vor. In der Literatur finden sich nur aus Photoemissionsspektren gewonnene Daten ([Fis72, Kem76]) für die elektronischen Zustandsdichten. Die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen zeigt Abbildung 3.13. Hierbei wurden die auf 400 Punkten im irreduziblen Teil der ersten Brillouinzone berechneten Daten mithilfe der Linearen-Tetraeder-Methode interpoliert. Leider sind die PE-Spektren in beiden Referenzen relativ schlecht aufgelöst. Der Vergleich zeigt lediglich eine Übereinstimmung in der groben Struktur und in den auftretenden Energiebereichen. Die elektronische Bandlücke ergibt sich aus den durchgeführten Rechnungen in β -GeTe zu 0,2 eV. Entsprechende Messwerte sind nicht eindeutig; insbesondere zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der (Ge-Fehlstellen herrührenden) Dichte freier Ladungsträger. Sie liegen aber ebenfalls in dieser Größenordnung. Über die Qualität der LDA lässt sich bei diesen kleinen Bandlücken wenig aussagen, jedenfalls aber ergeben auch LDA-Rechnungen die experimentell nachgewiesene kleine Bandlücke in GeTe.

Für die elektronischen Bandstrukturen bzw. Zustandsdichten der jeweiligen α -Strukturen finden sich noch weniger Vergleichswerte, weder experimentelle Daten noch andere Rechnungen. Theoretische Arbeiten verweisen hierbei auf die nur geringe Störung der NaCl-Struktur und erwarten allenfalls geringfügige Änderungen. Als Test dieser Aussage wurde für α -GeTe die elektronische Dispersion längs der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung berechnet und der in der dazu äquivalenten $[1\ 1\ 1]$ -Richtung der β -Struktur gegenübergestellt. Das Ergebnis, Abbildung 3.14, bestätigt die Vermutung. Lediglich im Bereich der Leitungsbänder zeigt sich eine kleine Veränderung. Die einzige weitere theoretische Arbeit, Referenz [Rab87]⁶, ergibt für die Γ -T-Richtung das gleiche Bild.

⁶Ebenfalls LDA-Pseudopotential-Rechnungen.

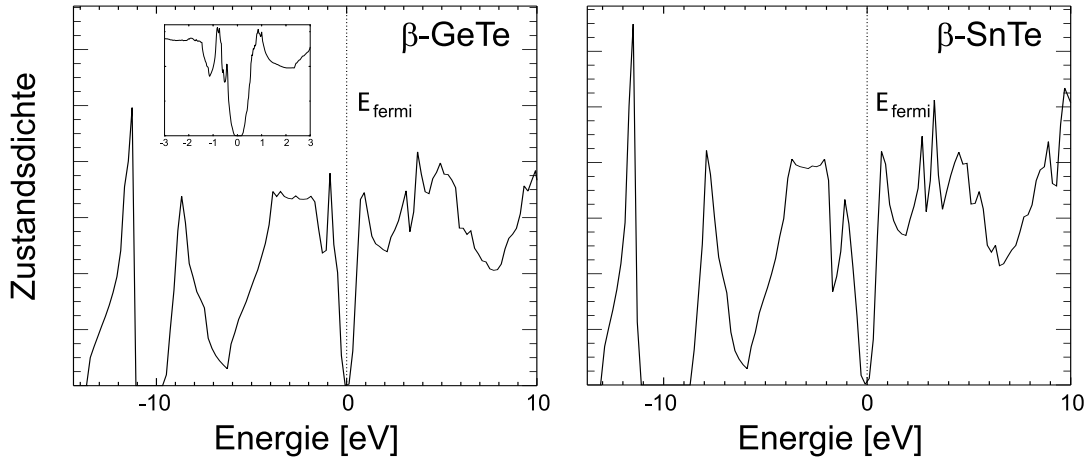


Abbildung 3.13: Elektronische Zustandsdichten für β -GeTe (links) und β -SnTe (rechts). Das Inset im linken Bild zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um die Fermienergie.

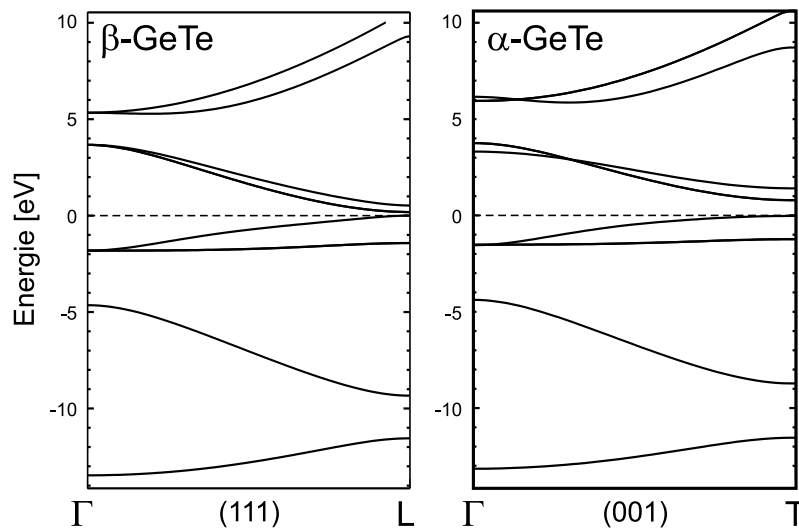


Abbildung 3.14: Vergleich der elektronischen Bandstruktur für die β - und die α -Struktur von GeTe. Die Richtung ist jeweils die Raumdiagonale des fcc-Würfels.

Zum Abschluss sollen noch die Grundzustands-Ladungsdichten diskutiert werden. Abbildung 3.15 zeigt zunächst die Ladungsdichten für die β -Strukturen von GeTe und SnTe in den jeweiligen (0 0 1)-Ebenen.

Die Ladungsverteilung zeigt, dass diese IV-VI-Verbindungen keinen reinen Bindungstypus aufweisen. Man sieht sowohl einen deutlich ionischen Bindungsanteil als auch die Ausbildung kovalenter Bindungen. Letztere rühren von den sechs p -Elektronen pro Basispaar her, in den Höhenlinienplots erkennt man gut die sechsfache Koordination (vierfach in der abgebildeten Ebene) zu den nächsten Nachbaratomen in der NaCl-Struktur. Die Ionisierung der (Ge/Sn)- und Te-Atome ist bei SnTe dominanter als bei GeTe. Es ist anzunehmen, dass die ionische Bindung dazu beiträgt, die β -Struktur in SnTe zu stabilisieren: Antimon, das das Gruppe-V-Äquivalent zu SnTe darstellt, kristallisiert bei Zimmertemperatur in der A7-Struktur; der wesentlichste Unterschied zwischen Sb und SnTe ist die Ionizität des letzteren.

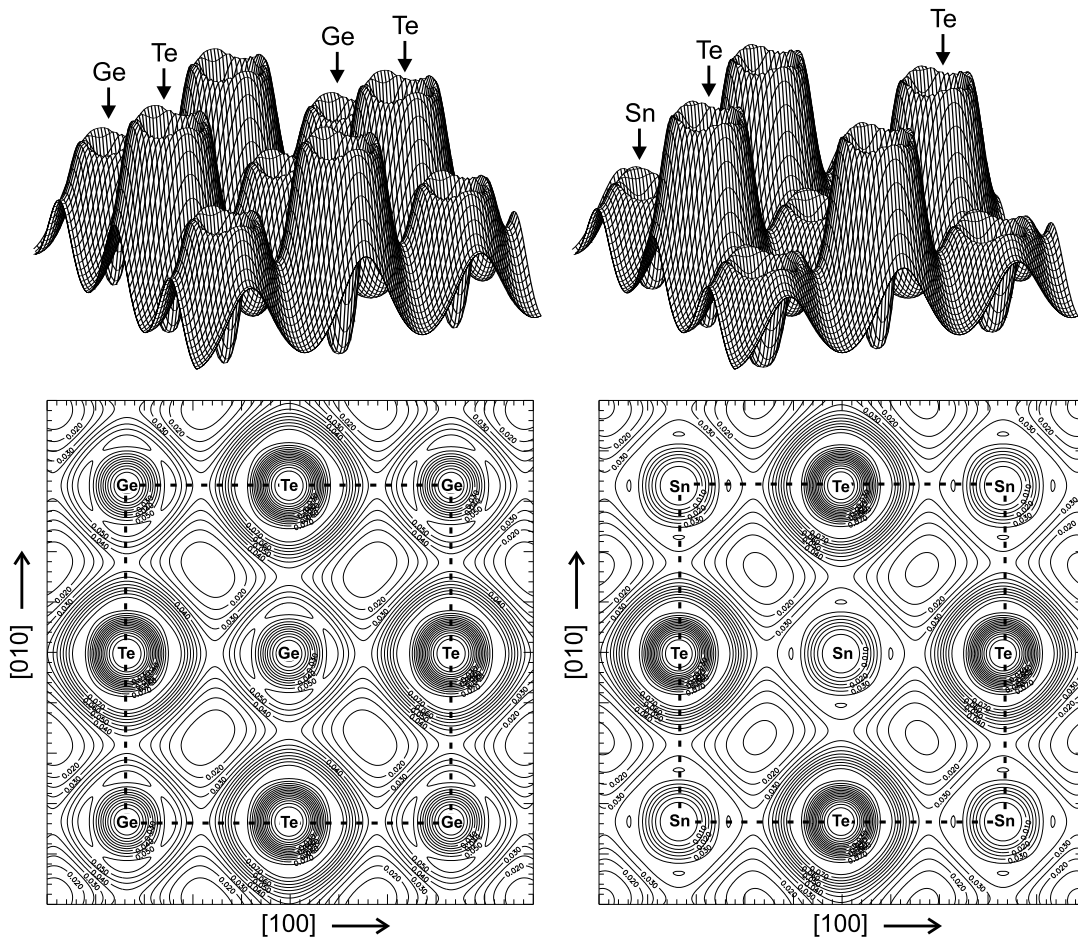


Abbildung 3.15: Valenzladungsdichten in den (0 0 1)-Ebenen der β -Strukturen von GeTe (links) und SnTe (rechts).

Zusätzlich findet man auch einen metallischen Bindungsanteil. Die Valenzladungsdichte sinkt in der gesamten $(0\ 0\ 1)$ -Ebene nicht unter ein Zehntel der maximalen Dichte. Auch vom metallischen Bindungsanteil ist anzunehmen, dass er die β -Struktur stabilisiert (vgl. [Luc74]).

Abbildung 3.16 zeigt die Ladungsverteilung in einer $(1\ 1\ \bar{2})$ -Ebene der beiden Gitter. Hier findet man kaum kovalenten Bindungscharakter; in dieser Ebene liegen auch keine Paare nächster Nachbarn.

Abbildung 3.17 zeigt im linken Teil die Ladungsverteilung in einer $(\bar{1}\ 1\ 0)$ -Ebene in GeTe, dargestellt im Koordinatensystem der α -Struktur. Die yz -Ebene wurde gewählt, weil in ihr sowohl die $[1\ 1\ 1]$ - als auch die $[001]$ -Richtung der NaCl-Struktur enthalten sind und sich die Atome bei der Verzerrung in die α -Phase nicht aus dieser Ebene herausbewegen. Im linken Teil sind die Richtungen im fcc-Gitter angegeben, und der Rand der fcc-Gitterzelle ist markiert. Die Bezeichnungen der Atompositionen im rechten Bild, also der α -Struktur, befinden sich an den Positionen des unverzerrten Gitters. Neben der Verschiebung der Atome erkennt man hier schon, dass sich beim Übergang die Ladungsverteilung innerhalb der $[0\ 0\ 1]$ -Ketten der NaCl-Struktur verschiebt; jeweils eine kovalente Bindung wird stärker ausgeprägt, die darauf folgende schwächer. Das entspricht auch dem Bild 3.18 von der Änderung der Konfiguration der Atome beim Übergang: Ausgehend von der sechsfachen Koordination zu den nächsten Nachbarn im NaCl-Gitter bewegt sich das betrachtete

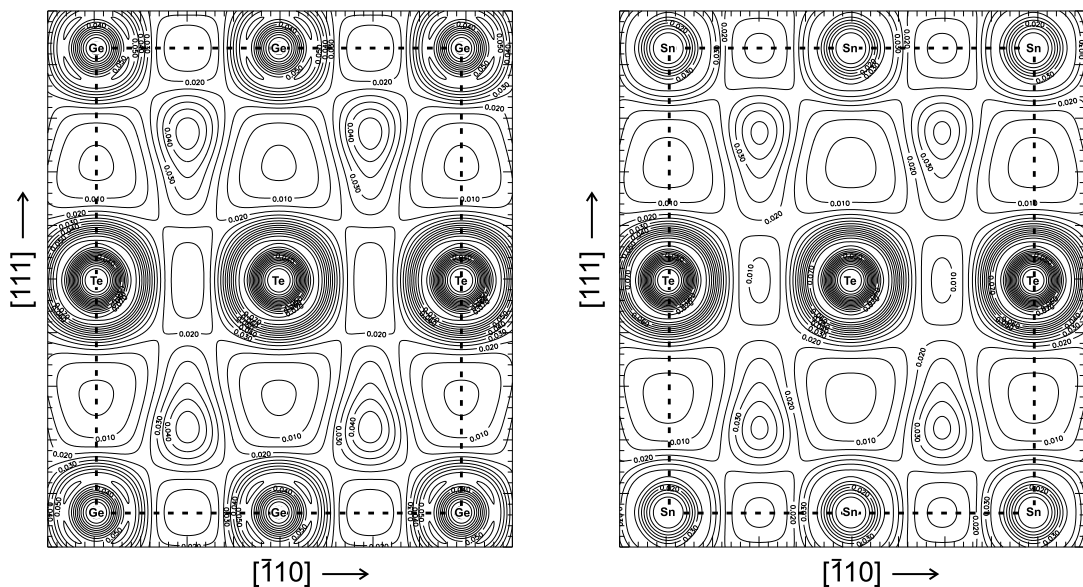


Abbildung 3.16: Valenzladungsdichten in den $(1\ 1\ \bar{2})$ -Ebenen der β -Strukturen von GeTe (links) und SnTe (rechts). Die x -Achsen entsprechen den Flächendiagonalen des fcc-Gitters, die y -Achsen den Raumdiagonalen.

Atom etwas auf eine Gruppe von drei Nachbaratomen zu. Die Bindungen zu diesen drei werden stärker, die zu den verbleibenden schwächer.

Die Ladungsverteilung in GeTe längs einer solchen Kette von Atomen in der $[001]$ -Richtung des fcc-Gitters zeigt Abbildung 3.19, im linken Teil für die symmetrische β -Struktur, rechts für die α -Struktur. Man sieht deutlich, wie sich die Ladung in den kovalenten Bindungen zugunsten einer Bindung verlagert.

Die Abbildungen 3.20 und 3.21 zeigen das Gleiche für SnTe. Die Niveaulinien liegen bei denselben Werten wie in den Bildern für GeTe. Sowohl die Gitterverzerrung als auch der Ladungstransfer innerhalb der Bindungsketten sind wesentlich schwächer ausgeprägt als in GeTe, aber auch hier klar zu erkennen.

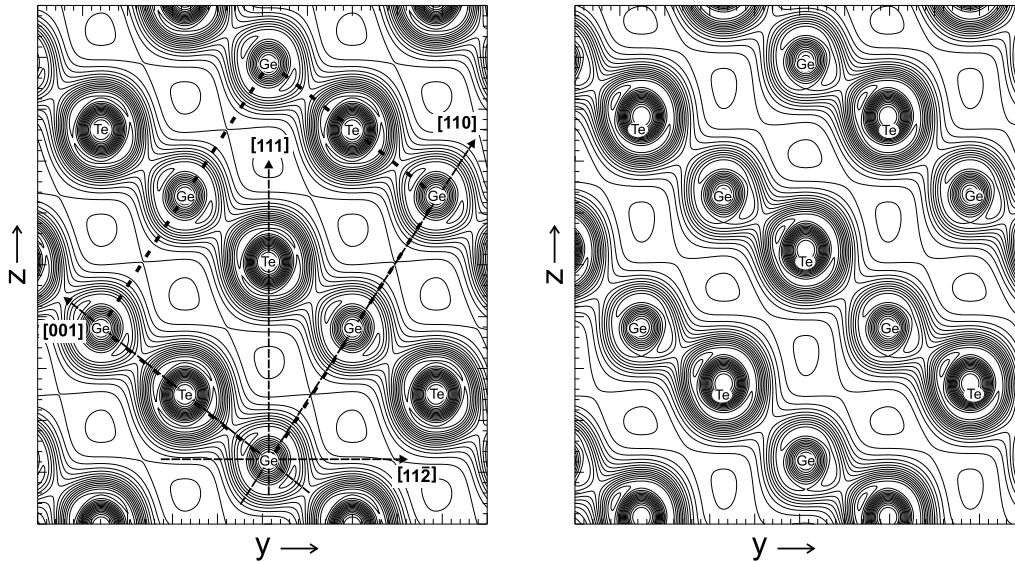


Abbildung 3.17: Valenzladungsdichte in GeTe beim Übergang von der symmetrischen (links) in die verzernte Struktur (rechts).

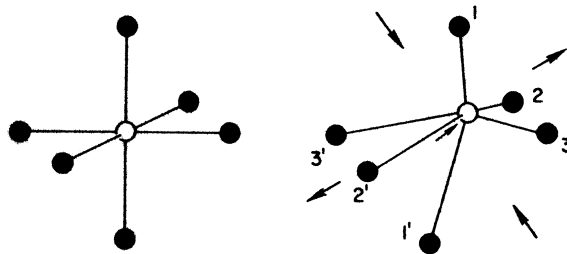


Abbildung 3.18: Schematisches Bild der Gitterverzerrung beim Übergang von der β - in die α -Struktur. Die sechsfache Koordination geht über in zwei unterschiedlich starke dreifache Koordinationen.

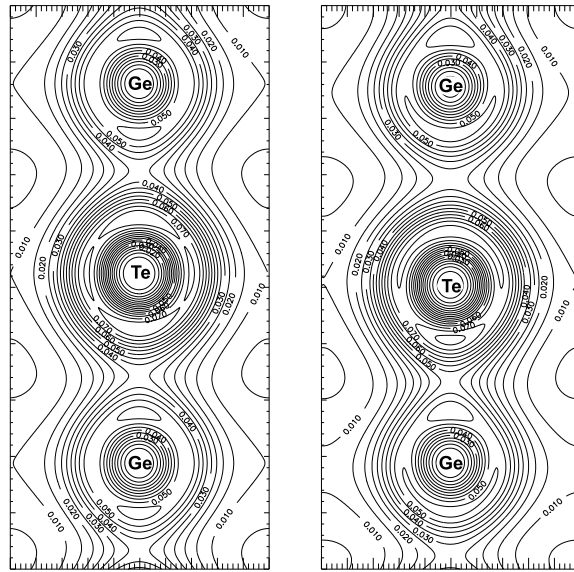


Abbildung 3.19: Umverteilung der Valenzladung längs einer Ge-Te-Ge-Kette beim strukturellen Übergang.

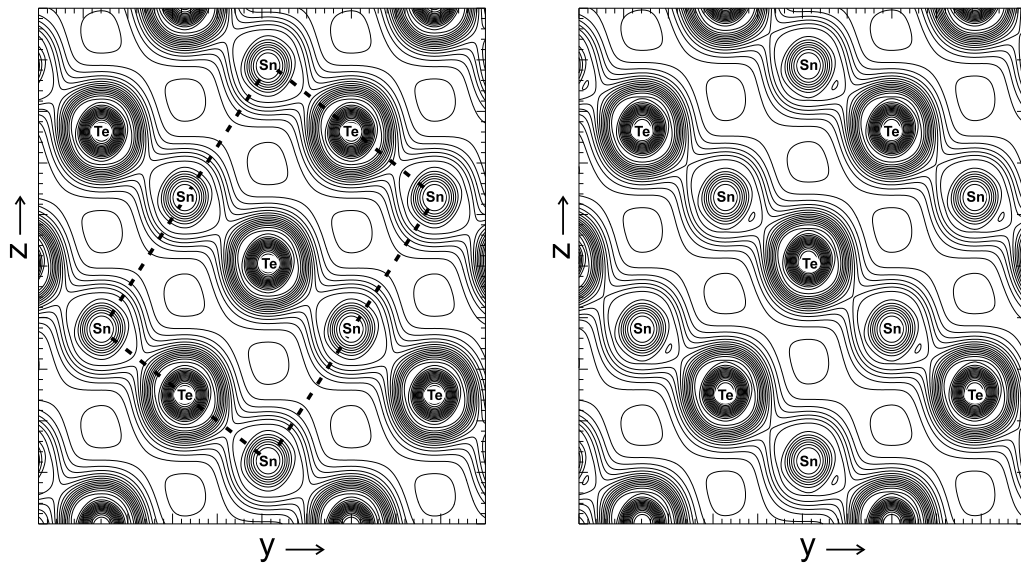


Abbildung 3.20: Wie Abbildung 3.17, für SnTe.

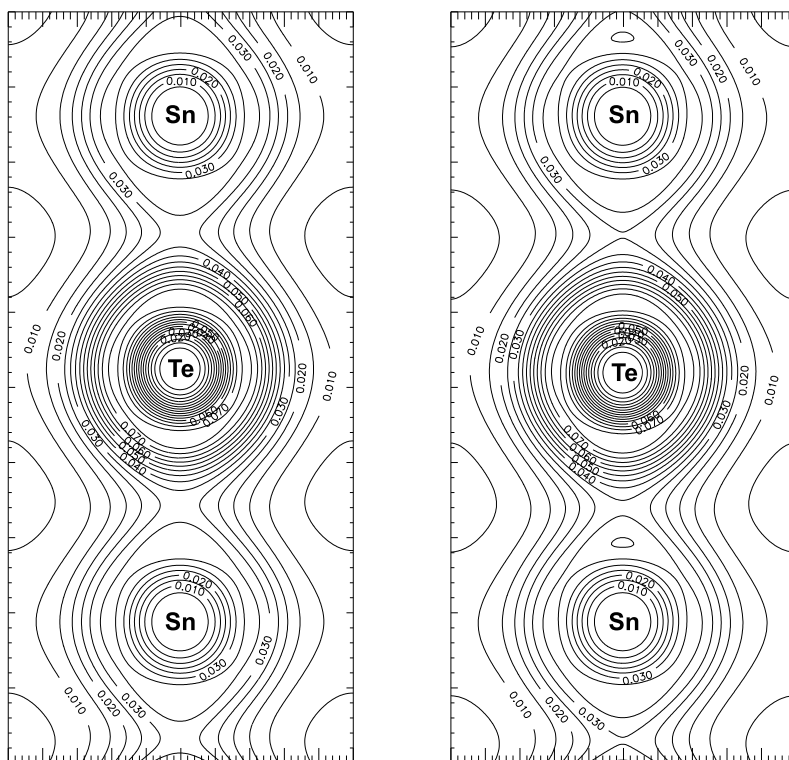


Abbildung 3.21: Wie Abbildung 3.19, für SnTe.

Theoretische Grundlagen II: Gitterdynamik in harmonischer Näherung

In diesem zweiten theoretischen Kapitel soll das Verfahren von BARONI und Mitarbeitern zur Berechnung von harmonischen Phononenspektren, also der Gitterdynamik in harmonischer Näherung, in Halbleitern und Isolatoren in seinen wesentlichen Zügen beschrieben werden. Die Theorie wurde unter anderem in den Arbeiten [Bar87] und [Gia91] vorgestellt, eine Zusammenfassung aller Aspekte bietet der Übersichtsartikel [Bar01].

Zunächst bedarf es einiger begrifflicher Vorarbeit.

4.1 Bewegungsgleichungen in der harmonischen Näherung; Ortsraumkraftkonstanten

Die Gesamtenergie eines Kristallgitters kann nach den Auslenkungen der Ionen $\{\mathbf{u}(\ell\kappa)\}^1$ in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= E^0 + E^2 + \mathcal{O}(u^3) \\ &= E^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{\kappa\kappa'} \sum_{\ell\ell'} \Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') u_{\alpha}(\ell\kappa) u_{\alpha'}(\ell'\kappa') + \mathcal{O}(u^3). \end{aligned} \quad (4.1)$$

¹Zur Vereinfachung wird, abweichend von der Notation in Kapitel 2, ab jetzt der Bravais-Index \mathbf{l} mit ℓ bezeichnet; $\ell = 1, \dots, N$ durchläuft dann die Zellen des Born-von-Kármán-Volumens.

α, α', \dots sind hier und im Folgenden kartesische Indizes, κ, κ', \dots indizieren die Basisatome und ℓ, ℓ', \dots die Gitterzellen. Die oberen Indizes (die der Übersichtlichkeit halber überall ungeklammert notiert sind) bezeichnen die Ordnung in den Auslenkungen. E^0 ist die Energie des Grundzustandes ($\mathbf{u} \equiv 0$), ein Term erster Ordnung tritt bei Entwicklung um die Ruhelagen nicht auf.

Die Entwicklungskoeffizienten zweiter Ordnung,

$$\Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') = \left. \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa) \partial u_{\alpha'}(\ell'\kappa')} \right|_{\mathbf{u}=0}, \quad (4.2)$$

werden als *harmonische (Ortsraum-)Kraftkonstanten* bezeichnet, die Vernachlässigung aller höheren Ordnungen in (4.1) stellt die **harmonische Näherung** dar.

Die Rückstellkraft auf das Ion ($\ell\kappa$) bei Auslenkung in Richtung α ergibt sich dann als

$$F_\alpha(\ell\kappa) = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa)} = -\sum_{\alpha'\kappa'\ell'} \Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') u_{\alpha'}(\ell'\kappa'),$$

damit ist die klassische Bewegungsgleichung für die Gitterionen in harmonischer Näherung

$$M_\kappa u_\alpha(\ddot{\ell\kappa}) = -\sum_{\alpha'\kappa'\ell'} \Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') u_{\alpha'}(\ell'\kappa'). \quad (4.3)$$

M_κ ist hier die Masse des Basisatoms κ .

Die Kraftkonstanten $\Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell')$ lassen sich, wie die Gesamtenergie, in einen ionischen und einen elektronischen Teil aufspalten:

$$\Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') = \Phi_{\kappa\kappa'}^{2,\text{ion}}(\ell, \ell') + \Phi_{\kappa\kappa'}^{2,\text{el}}(\ell, \ell').$$

Für den ionischen Term nimmt man Punktladungen $Z_\kappa e$ an, die Auswertung von Ableitungen des ionischen Teils der Gesamtenergie kann mit Ewaldsummationstechniken durchgeführt werden (s. u.).

Die Energie der Elektronen, E_{el} , hängt durch das Potential²

$$V_{\text{el-ion}}(\{\mathbf{X}\}, \mathbf{r}) = \sum_{\ell\kappa} V_{\text{ion}}^{\text{PS},\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{X}(\ell\kappa)) =: V^{\text{PS}}(\mathbf{r})$$

von den Ionenkoordinaten $\mathbf{X}(\ell\kappa) = \mathbf{R}(\ell) + \boldsymbol{\tau}_\kappa + \mathbf{u}(\ell\kappa)$, also insbesondere von den Auslenkungen der Ionen aus ihren Ruhelagen, $\mathbf{u}(\ell\kappa)$, ab. Das Hellmann-Feynman-Theorem liefert für die erste Ableitung von E_{el} nach einer Auslenkung $u_\alpha(\ell\kappa)$

$$\frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa)} = \left\langle \Psi_{\text{el}} \left| \frac{\partial H_{\text{el}}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa)} \right| \Psi_{\text{el}} \right\rangle.$$

Hier ist $\frac{\partial H_{\text{el}}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa)} = \frac{\partial V^{\text{PS}}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa)}.$

Damit hat man

$$\frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa)} = \int d\mathbf{r} \, \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V^{\text{PS}}(\mathbf{r})}{\partial u_\alpha(\ell\kappa)};$$

ρ bezeichnet hier und im Weiteren immer die Valenzladungsdichte ρ_v . Der elektronische Beitrag zu den harmonischen Kraftkonstanten ist die Ableitung dieses Ausdrucks nach einer weiteren Auslenkung $u_{\alpha'}(\ell'\kappa')$. Das Ergebnis ist

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\alpha',\kappa\kappa'}^{2,\text{el}}(\ell,\ell') &= \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa) \partial u_{\alpha'}(\ell'\kappa')} \\ &= \int d\mathbf{r} \, \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha'}(\ell'\kappa')} \frac{\partial V^{\text{PS}}(\mathbf{r})}{\partial u_\alpha(\ell\kappa)} + \int d\mathbf{r} \, \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V^{\text{PS}}(\mathbf{r})}{\partial u_\alpha(\ell\kappa) \partial u_{\alpha'}(\ell'\kappa')} \delta_{\ell\ell'} \delta_{\kappa\kappa'}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Alle Ableitungen sind für verschwindende Auslenkungen ($\mathbf{u} = 0$) zu nehmen. Die Deltafunktionen im zweiten Term drücken aus, dass die zweiten Ableitungen des Elektron-Ion-Potentials nur für zwei Auslenkungen desselben Atoms nicht verschwinden.

²Hier wird vereinfachend wieder von einer lokalen Elektron-Ion-Wechselwirkung ausgegangen. Die notwendigen Modifikationen des Formalismus bei Verwendung nichtlokaler (semilokaler) Pseudopotentiale ist in Referenz [Gia91] beschrieben.

Die Ableitungen von V^{PS} nach den Ionenauslenkungen können unmittelbar ausgewertet werden, die ungestörte Ladungsdichte erhält man aus der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (vgl. Abschnitt 2.4). Der Formalismus zur Berechnung der Antwort der elektronischen Ladungsdichte auf eine Gitterauslenkung, $\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha'}(\ell' \kappa')}$, wird in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Zur Auswertung der Ausdrücke in (4.4) geht man in der Regel von den Ionenkoordinaten $u_{\alpha}(\ell \kappa)$ über zu Kollektivkoordinaten, die die Eigenmoden des Gitters quantisieren. Dies soll im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

4.2 Darstellung in Normalkoordinaten; dynamische Matrix

Für eine Born-von-Kármán-Überstruktur aus N Gitterzellen kann man mithilfe eines Bloch-Ansatzes für die Auslenkungen,

$$\mathbf{u} \sim \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \exp(-i\omega t),$$

die Bewegungsgleichungen (4.3) überführen in einen Satz entkoppelter harmonischer Oszillatoren. Man verwendet dabei für die Amplituden $u_{\alpha}(\ell \kappa)$ der zeitabhängigen Ionenauslenkungen, $u_{\alpha}(\ell \kappa, t) = u_{\alpha}(\ell \kappa) \exp(-i\omega t)$, den Ansatz³

$$u_{\alpha}(\ell \kappa) = \sum_{\mathbf{q}j} \chi_{\alpha}^{\kappa}(\ell, \mathbf{q}j) B(\mathbf{q}j) \quad (4.5)$$

mit den Auslenkungsmustern der Eigenmoden

$$\chi_{\alpha}^{\kappa}(\ell, \mathbf{q}j) = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_{\kappa}\omega(\mathbf{q}j)}} e_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)). \quad (4.6)$$

Dabei sind die $\omega(\mathbf{q}j)$ die zugehörigen **Eigenfrequenzen**. Die **Eigenvektoren** $\mathbf{e}(\mathbf{q}j) = (e_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}j), \alpha = 1, \dots, 3, \kappa = 1, \dots, s)$ sind die auf eins normierten Auslenkungsvektoren. j indiziert die verschiedenen Eigenmoden zum jeweiligen Wellenvektor \mathbf{q} , s ist die Anzahl der Basisatome in der Einheitszelle. Die $B(\mathbf{q}j)$ sind die (harmonischen) Phonon-Feldoperatoren, die mithilfe der entsprechenden Phonon-Erzeugungs- und -Vernichtungsoperatoren als $B(\mathbf{q}j) = b(\mathbf{q}j) + b^{\dagger}(\mathbf{q}j)$ dargestellt werden können.

³Genau genommen sind hier die Operatoren der Auslenkungen $u_{\alpha}(\ell \kappa)$ notiert.

Hier wird die so genannte D-Konvention ([Mar71]) verwendet: Im Phasenfaktor tritt nur der Ort der Gitterzelle, $\mathbf{R}(\ell)$, auf; die der Position $\boldsymbol{\tau}_\kappa$ des jeweiligen Basisatoms entsprechende Phase ist im Eigenvektor $\mathbf{e}_\alpha^\kappa(\mathbf{q}j)$ enthalten.

Mit diesem Ansatz zerfällt die klassische Bewegungsgleichung für die Ionenauslenkungen, (4.3), in einen Satz von unabhängigen Gleichungen für jedes $(\mathbf{q}j)$:

$$\begin{aligned} M_\kappa \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_\kappa\omega(\mathbf{q}j)}} \mathbf{e}_\alpha^\kappa(\mathbf{q}j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)) \omega(\mathbf{q}j)^2 = \\ = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_{\kappa'}\omega(\mathbf{q}j)}} \sum_{\alpha'\kappa'\ell'} \Phi_{\alpha\alpha'}^2(\ell, \ell') \mathbf{e}_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell')). \end{aligned}$$

Nun definiert man die **dynamische Matrix** $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ mit den Elementen $D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})$,

$$D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{\ell\ell'} \Phi_{\alpha\alpha'}^2(\ell, \ell') \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell')). \quad (4.7)$$

Unter Benutzung der Translationsinvarianz des Gitters verkürzt sich dies zu

$$D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{\ell''} \Phi_{\alpha\alpha'}^2(0, \ell'') \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell'')), \quad (4.8)$$

mit $\mathbf{R}(\ell'') = \mathbf{R}(\ell') - \mathbf{R}(\ell)$. Damit hat man für jedes \mathbf{q} ein $(3s \times 3s)$ -Gleichungssystem

$$\omega(\mathbf{q}j)^2 \mathbf{e}_\alpha^\kappa(\mathbf{q}j) = \sum_{\alpha'\kappa'} D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}j) \quad (4.9)$$

zu lösen. Die $j = 1, \dots, 3s$ Eigenwerte und Eigenvektoren dieses Systems sind die Eigenvektoren $\mathbf{e}_\alpha^\kappa(\mathbf{q}j)$ und Eigenfrequenzquadrate $(\omega(\mathbf{q}j))^2$ der $3s$ Phononenmoden für den jeweiligen Wellenvektor \mathbf{q} .

Die dynamische Matrix ist (bis auf Massenfaktoren) die Fouriertransformierte der Ortsraum-Kraftkonstanten. Verkürzt man die Notation der Entwicklung (4.5) und (4.6) zu $\mathbf{u}(\ell) = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell))$,⁴ dann hat man für solche periodische Auslenkungen $\mathbf{u}(\ell) = \mathbf{u}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell))$ die Kettenregel $\frac{\partial}{\partial \mathbf{u}(\mathbf{q})} = \sum_{\ell} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)) \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}(\ell)}$. Damit bekommt die dynamische Matrix (4.7) nach Einsetzen der Definition der Kraftkonstanten die Form

⁴Die Vektoren sind hier $3s$ -dimensional aus kartesischen und Basisindizes.

$$D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_\alpha^\kappa(-\mathbf{q}) \partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})} . \quad (4.10)$$

Äquivalent zu (4.4) erhält man als Ausdrücke für die einzelnen Beiträge zu $D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})$:

$$D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \left\{ \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V^{\text{PS}}}{\partial u_\alpha^\kappa(\mathbf{q}=0) \partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}=0)} \delta_{\kappa\kappa'} + \int d\mathbf{r} \frac{\partial V^{\text{PS}}}{\partial u_\alpha^\kappa(-\mathbf{q})} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})} \right\} + D_{\kappa\kappa'}^{\text{ion}\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) . \quad (4.11)$$

4.3 Berechnung des elektronischen Teils der dynamischen Matrix

In diesem Abschnitt soll die Berechnung der linearen elektronischen Dichteantwort auf eine gitterperiodische Auslenkung, $\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})}$, mithilfe einer Störungsrechnung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie beschrieben werden. Damit kann dann der zweite Term der dynamischen Matrix $D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})$ in Gleichung (4.11) ausgewertet werden; der erste Term ist aus der Darstellung der Pseudopotentiale bei bekannter Grundzustandsdichte ρ unmittelbar zugänglich.

Überlagert man das ungestörte Kohn-Sham-Potential (2.15) mit einer gitterperiodischen Störung $\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})$, so erhält man im gestörten Potential

$$V_{\text{KS}}[\rho^{(0)} + \Delta\rho](\mathbf{r}) = V_{\text{KS}}[\rho^{(0)}](\mathbf{r}) + \Delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$$

in linearer Näherung für die Störung⁵

$$\Delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \Delta V_{\text{PS}}(\mathbf{r}) + 4\pi e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \Delta\rho(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta V_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \Big|_{\rho=\rho^{(0)}} . \quad (4.12)$$

Umgekehrt erhält man für die Fourierkoeffizienten der durch ΔV_{KS} verursachten Störung der Dichte in Störungstheorie erster Ordnung

⁵Hier sind gegebenenfalls auch aus der Verwendung von nichtlinearen Rumpfkorrekturen (vgl. Abschnitt 2.3.2) zum XC-Potential herrührende Beiträge zu berücksichtigen. Diese sind in Referenz [dalC93] beschrieben.

$$\Delta\rho(\mathbf{q}+\mathbf{G}) = \frac{2_\sigma \times 2}{N\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \varphi_{v\mathbf{k}} | \exp(-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}) | \varphi_{c(\mathbf{k}+\mathbf{q})} \rangle \langle \varphi_{c(\mathbf{k}+\mathbf{q})} | \Delta V_{\text{KS}} | \varphi_{v\mathbf{k}} \rangle}{\epsilon_{v\mathbf{k}} - \epsilon_{c(\mathbf{k}+\mathbf{q})}}. \quad (4.13)$$

Dies ist der Ausdruck, der auch von ADLER und WISER ([Adl62, Wis63]) für die Suszeptibilität eines Systems nichtwechselwirkender Elektronen in einem effektiven Potential angegeben wurde. Der Faktor 2 rührt hierbei von der Reduktion der Summation über zwei Bandindizes jj' auf eine Summe nur über Valenz- bzw. nur über Leitungsbandzustände, v und c , her; vgl. u. a. [Schm98].

Die Summation über c in (4.13) würde eine aufwändige Berechnung des kompletten Spektrums des ungestörten Hamiltonians erforderlich machen. Dies lässt sich durch den in Ref. [Bar87] vorgestellten **Projektorformalismus** umgehen (eine sehr detaillierte Beschreibung findet sich z. B. in [Bau98]).

Es seien in verkürzter Notation $|\varphi_v\rangle$ und $|\varphi_c\rangle$ die zum Valenz- bzw. Leitungsband gehörenden Lösungen des elektronischen Hamiltonoperators H_{el} . Dann sind $P_v = \sum_v |\varphi_v\rangle \langle \varphi_v|$ und $P_c = \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c|$ die Projektoren auf den Unterraum der Valenz- bzw. der Leitungsbandzustände. Der Operator H_{el} hat dann die Darstellung

$$H_{\text{el}} = \sum_{v'} |\varphi_{v'}\rangle \epsilon_{v'} \langle \varphi_{v'}| + \sum_{c'} |\varphi_{c'}\rangle \epsilon_{c'} \langle \varphi_{c'}|.$$

Nun definiert man einen Operator

$$G_v = \epsilon_v + \alpha P_v - H_{\text{el}} = \epsilon_v + \sum_{v'} |\varphi_{v'}\rangle (\alpha - \epsilon_{v'}) \langle \varphi_{v'}| - \sum_{c'} |\varphi_{c'}\rangle \epsilon_{c'} \langle \varphi_{c'}|.$$

Dann ist G_v angewandt auf den von der c -Summation abhängigen Teil von (4.13),⁶

$$|\psi_v\rangle := \sum_c \frac{|\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \Delta V_{\text{KS}} | \varphi_v \rangle}{\epsilon_v - \epsilon_c},$$

gegeben als

$$G_v |\psi_v\rangle = P_c \Delta V_{\text{KS}} |\varphi_v\rangle. \quad (4.14)$$

⁶Hier sind der Übersichtlichkeit halber die Wellenvektorindizes nicht notiert.

Dabei wurde die Orthogonalität der Eigenzustände ausgenutzt. Der Parameter α tritt aufgrund der Orthogonalität aller $|\varphi_v\rangle$ auf allen $|\varphi_c\rangle$ nicht mehr auf. Damit kann er so gewählt werden, dass der Operator G_v regulär ist, das System (4.14) also eine eindeutige Lösung besitzt.

Benutzt man nun noch die Identität $P_c = \mathbf{1} - P_v$, so erhält man für die Fourierkoeffizienten der linearen Dichteantwort, wieder in voller Notation:

$$\Delta\rho(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{v\mathbf{k}} \langle \varphi_{v\mathbf{k}} | \exp(-i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) | \psi_{v(\mathbf{k}+\mathbf{q})} \rangle, \quad (4.15)$$

$$(\epsilon_v + \alpha P_v - H_{\text{el},\mathbf{k}}) |\psi_{v(\mathbf{k}+\mathbf{q})}\rangle = (\mathbf{1} - P_v) \Delta V_{\text{KS}} |\varphi_{v\mathbf{k}}\rangle. \quad (4.16)$$

Hier treten nur noch Valenzbandzustände auf.

Diese beiden Gleichungen bilden nun mit (4.12) den wiederum selbstkonsistent zu lösenden Gleichungszyklus der **Dichtefunktional-Störungstheorie**. Man erkennt hier auch, dass zur Auswertung die ungestörten Wellenfunktionen zu den Wellenvektoren \mathbf{k} und $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ bekannt sein müssen. Wenn man also den ungestörten Kohn-Sham-Zyklus auf einem Netz $\{\mathbf{k}\}$ im reziproken Raum löst, dann kann die dynamische Matrix nur für solche periodischen Störungen $\mathbf{u}(\mathbf{q})$ ausgewertet werden, für die zu jedem $\mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}$ auch $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ in $\{\mathbf{k}\}$ enthalten ist.

4.4 Berechnung des ionischen Teils der dynamischen Matrix

Für den ionischen Anteil der dynamischen Matrix, $D_{\alpha\alpha',\kappa\kappa'}^{\text{ion,an}}(\mathbf{q})$, erhält man zunächst ([Gia91]):

$$\begin{aligned} D_{\alpha\alpha',\kappa\kappa'}^{\text{ion,an}}(\mathbf{q}) &= \frac{4\pi e^2}{\Omega \sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{\mathbf{G}}'' \frac{\exp\left(-\frac{(\mathbf{q}+\mathbf{G})^2}{4\eta^2}\right)}{(\mathbf{q} + \mathbf{G})^2} Z_\kappa Z_{\kappa'} \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \cdot (\boldsymbol{\tau}_\kappa - \boldsymbol{\tau}_{\kappa'})) \times \\ &\quad \times (q_\alpha + G_\alpha)(q_{\alpha'} + G_{\alpha'}) \\ &\quad - \delta_{\kappa\kappa'} \frac{2\pi e^2}{\Omega M_\kappa} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\exp\left(-\frac{\mathbf{G}^2}{4\eta^2}\right)}{\mathbf{G}^2} \times \\ &\quad \times \left[Z_\kappa \sum_{\kappa''} Z_{\kappa''} \exp(i\mathbf{G} \cdot (\boldsymbol{\tau}_\kappa - \boldsymbol{\tau}_{\kappa''})) G_\alpha G_{\alpha'} + c.c. \right]. \quad (4.17) \end{aligned}$$

Hier bedeutet \sum'' in der Summe im ersten Term, dass für $\mathbf{q} = 0$ in der Summation der Term zu $\mathbf{G} = 0$ weggelassen wird. Das ist äquivalent zu der Annahme eines verschwindenden makroskopischen elektrischen Feldes \mathcal{E}_{mak} . Ein solches makroskopisches Feld tritt für longitudinal-optische Moden im Grenzfall langer Wellen ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) auf. Dieses Feld ist mit der Annahme periodischer Randbedingungen, für die der Störungszyklus gelöst wird, nicht verträglich, allerdings ist ein analytischer Ausdruck für seinen Beitrag zur dynamischen Matrix bekannt [Bor54]:

$$D_{\alpha\alpha', \kappa\kappa'}^{\text{ion,na}}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \frac{(\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{Z}_\kappa^*)_\alpha (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{Z}_{\kappa'}^*)_{\alpha'}}{\hat{\mathbf{q}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^\infty \cdot \hat{\mathbf{q}}}. \quad (4.18)$$

$\hat{\mathbf{q}}$ bezeichnet den Einheitsvektor zu \mathbf{q} , die \mathbf{Z}_κ^* sind die Tensoren der Bornschen effektiven Ladungen, $\boldsymbol{\epsilon}_\infty$ der Tensor der elektronischen dielektrischen Konstanten (Hochfrequenz-DK). Dieser Ausdruck lässt sich aus dem allgemeinen Ansatz für die Energieänderung durch Auslenkungen \mathbf{u}_κ und ein elektrisches Feld \mathcal{E}_{mak} ,

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\kappa'} \sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}} \mathbf{u}_\kappa \mathbf{D}_{\kappa\kappa'} \mathbf{u}_{\kappa'} - \sum_{\kappa} (\mathbf{Z}_\kappa^* \mathbf{u}_\kappa) \cdot \mathcal{E}_{\text{mak}} - \frac{\Omega}{8\pi} \mathcal{E}_{\text{mak}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^\infty \cdot \mathcal{E}_{\text{mak}},$$

herleiten.

Damit wird die dynamische Matrix zunächst unter der Annahme eines verschwindenden makroskopischen Feldes berechnet und anschließend für $\mathbf{q} \rightarrow 0$ der nichtanalytische (von der Richtung $\hat{\mathbf{q}}$ abhängige) Anteil (4.18) hinzugefügt. Die Summe der elektronischen Beiträge (Terme 1 und 2 in (4.11)) und (4.17) fasst man zum analytischen Anteil

$$D_{\alpha\alpha', \kappa\kappa'}^{\text{an}}(\mathbf{q}) = D_{\alpha\alpha', \kappa\kappa'}^{\text{el}}(\mathbf{q}) + D_{\alpha\alpha', \kappa\kappa'}^{\text{ion,an}}(\mathbf{q})$$

der dynamischen Matrix zusammen. Der nichtanalytische Anteil verursacht die LO-TO-Aufspaltung am Gammapunkt durch eine Erhöhung der LO-Frequenz gegenüber dem dreifach entarteten Eigenwert von $D_{\alpha\alpha', \kappa\kappa'}^{\text{an}}(\mathbf{q} = 0)$.

Mit der elektronischen Polarisation⁷ $\mathbf{P}_{\text{el}} = -\frac{2\sigma e}{V} \sum_v \langle \varphi_v | \mathbf{r} | \varphi_v \rangle$ erhält man für die Hochfrequenz-DK und die Bornschen effektiven Ladungen die Ausdrücke

⁷Diese Darstellung ist für einen unendlich ausgedehnten Festkörper nicht wohldefiniert, sondern von der Wahl der periodischen Randbedingungen abhängig. Endliche Änderungen bzw. die im Folgenden betrachteten Ableitungen können dagegen in eine Form gebracht werden, die auch im Limes $V \rightarrow \infty$ wohldefiniert bleiben.

$$\epsilon_{\alpha\alpha'}^\infty = \delta_{\alpha\alpha'} + 4\pi \left. \frac{\partial P_{\text{el},\alpha}}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak},\alpha'}} \right|_{\mathcal{E}_{\text{mak}}=0} \quad \text{und} \quad Z_{\kappa,\alpha\alpha'}^* = Z_\kappa \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{\Omega}{e} \left. \frac{\partial P_{\text{el},\alpha}}{\partial u_{\alpha'}^\kappa(\mathbf{q}=0)} \right|_{\mathbf{u}=0}.$$

Für die Ableitung der elektronischen Polarisation nach dem makroskopischen elektrischen Feld bekommt man zunächst mit der allgemeinen Darstellung der gestörten Dichte, $\Delta\rho = 4 \sum_v \langle \varphi_v | \Delta\varphi_v \rangle$,

$$\frac{\partial P_{\text{el},\alpha}}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak},\alpha'}} = -\frac{4e}{V} \sum_v \left\langle \varphi_v \left| r_\alpha \right| \frac{\partial \varphi_v}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak},\alpha'}} \right\rangle = -\frac{4e}{V} \sum_{vc} \langle \varphi_v | r_\alpha | \varphi_c \rangle \left\langle \varphi_c \left| \frac{\partial \varphi_v}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak},\alpha'}} \right. \right\rangle.$$

Dabei kann der erste Term mithilfe der Beziehung⁸ $\langle \varphi_n | r_\alpha | \varphi_m \rangle = \frac{\langle \varphi_n | [H_{\text{KS}}, r_\alpha] | \varphi_m \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}$ für $m \neq n$ umgeschrieben werden:

$$\frac{\partial P_{\text{el},\alpha}}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak},\alpha'}} = -\frac{4e}{V} \sum_{vc} \frac{\langle \varphi_v | [H_{\text{KS}}, r_\alpha] | \varphi_c \rangle}{\epsilon_v - \epsilon_c} \left\langle \varphi_c \left| \frac{\partial \varphi_v}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak},\alpha'}} \right. \right\rangle.$$

Diese Form ist auch im Grenzfall des unendlich ausgedehnten Festkörpers wohldefiniert.

Mit der Definition der Hilfsgröße

$$|\psi_v^\alpha\rangle = \sum_c \frac{\langle \varphi_c | [H_{\text{KS}}, r_\alpha] | \varphi_v \rangle}{\epsilon_c - \epsilon_v} |\varphi_c\rangle \quad (4.19)$$

führt das schließlich zu

$$\epsilon_{\alpha\alpha'}^\infty = \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{16\pi e}{V} \sum_v \left\langle \psi_v^\alpha \left| \frac{\partial \varphi_v}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak},\alpha'}} \right. \right\rangle. \quad (4.20)$$

Die Größe $|\psi_v^\alpha\rangle$ erhält man aus der Lösung einer zu (4.16) äquivalenten Gleichung (mit der Störung $P_c [H_{\text{KS}}, r_\alpha]$),

$$(\epsilon_v + \alpha P_v - H_{\text{KS}}) |\psi_v^\alpha\rangle = P_c [H_{\text{KS}}, r_\alpha] |\varphi_v\rangle.$$

⁸Die Auswertung des Kommutators bei Verwendung nichtlokaler Potentiale ist in Referenz [Gia91] beschrieben.

Die gestörte Wellenfunktion, $\left| \frac{\partial \varphi_v}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak}, \alpha'}} \right\rangle$, erhält man aus der Lösung der Gleichung

$$(\epsilon_v + \alpha P_v - H_{\text{KS}}) \left| \frac{\partial \varphi_v}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak}, \alpha'}} \right\rangle = P_c \frac{\partial V_{\text{KS}}}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak}, \alpha'}} |\varphi_v\rangle \quad (4.21)$$

mit dem gestörten Potential

$$\frac{\partial V_{\text{KS}}}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak}, \alpha'}} = \int d\mathbf{r}' \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak}, \alpha'}} + \left(\frac{\delta V_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \Big|_{\rho=\rho_0} \cdot \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak}, \alpha'}} - e r_{\alpha'}. \quad (4.22)$$

Diese beiden Gleichungen ergeben zusammen mit dem Ausdruck

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak}, \alpha'}} = 4 \sum_v \left\langle \varphi_v \left| \frac{\partial \varphi_v}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak}, \alpha'}} \right. \right\rangle \quad (4.23)$$

für die gestörte Dichte wieder einen selbstkonsistent zu lösenden Gleichungszyklus.

Für die Berechnung der Bornschen effektiven Ladungen benötigt man die Ableitung der Polarisierung nach Ionenauslenkungen. Dafür erhält man ähnlich wie für die Ableitung nach dem elektrischen Feld

$$\frac{\partial P_{\text{el}, \alpha}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa}(\mathbf{q} = 0)} = -\frac{4e}{V} \sum_v \left\langle \varphi_v \left| r_{\alpha} \left| \frac{\partial \varphi_v}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa}(\mathbf{q} = 0)} \right. \right. \right\rangle.$$

Unter Verwendung derselben Umformungen wie oben wird daraus mit der Hilfsgröße $|\psi_v^{\alpha}\rangle$ aus (4.19)

$$\frac{\partial P_{\text{el}, \alpha}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa}(\mathbf{q} = 0)} = \frac{4e}{V} \sum_v \left\langle \psi_v^{\alpha} \left| \frac{\partial \varphi_v}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa}(\mathbf{q} = 0)} \right. \right\rangle;$$

die gestörte Wellenfunktion für die Ionenauslenkung $u_{\alpha'}^{\kappa}(\mathbf{q} = 0)$ erhält man bei der Lösung des in Abschnitt 4.3 beschriebenen Störungszyklusses ohne makroskopisches Feld.

Dann hat man für die Bornschen effektiven Ladungen

$$Z_{\kappa, \alpha\alpha'}^* = Z_{\kappa} \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{4}{N} \sum_v \left\langle \psi_v^{\alpha} \left| \frac{\partial \varphi_v}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa}(\mathbf{q} = 0)} \right. \right\rangle; \quad (4.24)$$

Z_{κ} sind hier die unabgeschirmten Valenzladungen der Ionen.

4.5 Fourier-Interpolation der dynamischen Matrizen

In Gleichung (4.8) sieht man, dass die dynamischen Matrizen $D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})$ bis auf die Massenfaktoren die Fouriertransformierten der Ortsraum-Kraftkonstanten $\Phi_{\alpha\alpha'}^2(0, \ell)$ sind:

$$D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{\ell} \Phi_{\alpha\alpha'}^2(0, \ell) \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)); \quad (4.25)$$

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^2(0, \ell) = \frac{1}{N} \sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}} \sum_{\mathbf{q}} D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \exp(-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)). \quad (4.26)$$

Damit können die dynamischen Matrizen im reziproken Raum interpoliert werden. Zunächst berechnet man hierzu die dynamischen Matrizen auf einem Netz aus $N_1 \times N_2 \times N_3$ Stützstellen \mathbf{q}'_i in der ersten Brillouinzone (mithilfe der Symmetrioperationen der Punktgruppe reduziert sich die Berechnung auf die im irreduziblen Teil der ersten Brillouinzone liegenden Punkte). Mit (4.25) erhält man daraus die Ortsraum-Kraftkonstanten. Dem $N_1 \times N_2 \times N_3$ -Netz im reziproken Raum entspricht dabei im direkten Raum ein Periodizitätsvolumen von $N_1 \times N_2 \times N_3$ primitiven Elementarzellen. Durch die Rücktransformation (4.26) (mit $N = N_1 N_2 N_3$) erhält man aus diesen Kraftkonstanten dann dynamische Matrizen für beliebige Wellenvektoren \mathbf{q} und hieraus unter anderem die Phononenenergien und Auslenkungsmuster (Eigenvektoren) für beliebige Punkte im reziproken Raum.

Diese Transformation ist korrekt unter der Annahme, dass die Kräfte im Ortsraum innerhalb des gewählten Born-von-Kármán-Volumens abklingen. Dies ist gut erfüllt für die elektronischen Anteile der Wechselwirkung, nicht aber für die ionische Wechselwirkung. Also stellen (4.25) und (4.26) nur für den kurzreichweitigen Anteil der dynamischen Matrix, $D_{\alpha\alpha'}^{\text{el}}(\mathbf{q})$, eine gute Interpolation dar.

Daher wird vor der Interpolation der langreichweitige Anteil $D_{\alpha\alpha'}^{\text{ion,an}}(\mathbf{q}'_i)$ in der Form (4.17)⁹ von den berechneten dynamischen Matrizen $D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}'_i)$ abgezogen. Man erhält dann den kurzreichweitigen Anteil der Kraftkonstanten und aus der Rücktransformation den Anteil $D_{\alpha\alpha'}^{\text{el}}(\mathbf{q})$ der interpolierten dynamischen Matrix. Dazu wird nachträglich der langreichweitige Anteil $D_{\alpha\alpha'}^{\text{ion,an}}(\mathbf{q})$ addiert, für $\mathbf{q} = 0$ zusätzlich der in der gesamten Rechnung nicht enthaltene nichtanalytische Anteil $D_{\alpha\alpha'}^{\text{ion,na}}(\mathbf{q} \rightarrow 0)$.

⁹Tatsächlich werden hier die abgeschirmten Ionenladungen verwendet. Für kubische Systeme ist dies $Z_\kappa^*/\sqrt{\epsilon^\infty}$, für den allgemeinen Fall siehe z. B. [Ste00].

Gitterdynamik von GeTe und SnTe für $T = 0$

5.1 Allgemeine Vorbetrachtungen zur Gitterdynamik der IV-VI-Verbindungen

Die Telluride von Elementen der vierten Hauptgruppe, GeTe, SnTe und PbTe, dienen seit den späten sechziger Jahren als einfache Modellsysteme zur Untersuchung temperaturinduzierter ferroelektrischer Phasenübergänge und ihrem Zusammenhang mit der Gitterstruktur, den vorherrschenden Bindungstypen und der elektronischen Bandstruktur. Der experimentelle Befund ist eine Abnahme der kritischen Temperatur für den Übergang von der symmetrischen NaCl-Struktur bei hohen Temperaturen in die ferroelektrische α -Struktur mit zunehmender Masse des Gruppe-IV-Ions. GeTe zeigt einen deutlichen Phasenübergang mit $T_c \sim 700$ K, die kritische Temperatur für den Übergang in SnTe liegt um 100 K, und in PbTe tritt kein Phasenübergang auf.

Der Übergang in GeTe und SnTe kann beschrieben werden als eine Verschiebung des Ge- bzw. Sn- und des Te-Untergitters gegeneinander entlang der kubischen $[1\ 1\ 1]$ -Richtung in Verbindung mit einer Ausdehnung der Elementarzelle längs dieser Richtung. Die Untergitterverschiebung entspricht dem Auslenkungsmuster einer transversal-optischen Mode der kubischen Struktur im Grenzfall $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Deshalb erwartet man bei Temperaturerniedrigung in der Hochtemperatur-NaCl-Struktur ein Weichwerden der TO-Mode am Gammapunkt. $\omega_{\text{TO}} \rightarrow 0$ entspricht einem Verschwinden der rücktreibenden Kräfte für dieses Auslenkungsmuster, also dem Eintreten des Phasenübergangs. Tatsächlich findet man in den kubischen (β -) Strukturen von SnTe und PbTe einen bei niedrigen Energien liegenden TO-Zweig, der bei SnTe eine deutlich ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt ([Paw66]), die jedenfalls in

die Nähe von $\omega = 0$ führt. Einen guten Überblick über die Spektroskopie an weichen Moden und ihren Zusammenhang mit strukturellen Phasenübergängen bietet Referenz [Sco74].

Telluride der Gruppe-IV-Elemente weisen immer eine leichte Abweichung von der exakten Stöchiometrie auf, in Form von Fehlstellen der Gruppe-IV-Ionen. Damit ist das Auftreten einer relativ großen Dichte von freien Ladungsträgern verbunden (die besten Proben kommen nur wenig unter eine Dichte von $p = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Die Gitterdynamik aller optischen Zweige im Zonenzentrum ist aufgrund der Abschirmung sowohl des makroskopischen elektrischen Feldes als auch der lokalen Felder durch die freien Ladungsträger sehr sensibel abhängig von dieser Ladungsträgerdichte (vgl. [Iiz75]). Viele Referenzen (u. a. [Kob76], [Smi76] und [Bri74]) berichten, dass eine zu große Dichte freier Ladungsträger den Übergang in *SnTe* völlig unterdrückt.

Die Ursachen des Auftretens eines durch eine weiche Mode (‘‘Soft Mode’’) am Gammapunkt ausgelösten strukturellen Phasenübergangs wurden mit Modellrechnungen und dem Vergleich mit ferroelektrischen Phasenübergängen in anderen Verbindungen vielfach diskutiert (siehe z. B. [Por81] und [Bus87]). Beide zitierten Referenzen schließen die kleine elektronische Bandlücke der IV-VI-Verbindungen ebenso wie die auffallend hohe Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante als notwendige Ursachen für das Auftreten einer weichen Mode aus. Als Mechanismus wird in allen Referenzen ein sensibles Gleichgewicht zwischen der direkten Ion-Ion-Wechselwirkung und der über das Elektronensystem vermittelten Wechselwirkung zwischen den Gitterionen identifiziert, in dem sich die beiden Beiträge für die den Phasenübergang antreibende Gammapunktsmode weitgehend kompensieren. Wesentlich für den Soft-Mode-Übergang ist nach [Por81] in *GeTe* und *SnTe* nur die Geometrie des NaCl-Gitters und die Ausbildung kovalenter Bindungen. Dabei begünstigt eine rhomboedrische Verzerrung des NaCl-Gitters schon aus geometrischen Gründen die Untergitterverschiebung.

Referenz [Kaw77] beschreibt das Zustandekommen der p -Bindungen in der sechsfachen Koordination der NaCl-Struktur als ‘‘Resonanz’’: Die drei Paare von p -Elektronen verteilen sich (ähnlich der Bindung im Benzolmolekül) auf die sechs auszubildenden Bindungen. Aus diesem Zustand heraus kann es leicht zu einer Lokalisierung in nur drei kovalenten Bindungen kommen, was den strukturellen Übergang in die α -Struktur begünstigt (vgl. Abschnitt 3.4). Dieser Mechanismus macht die NaCl-Struktur der IV-VI-Verbindungen instabil gegenüber der α -Struktur, wohingegen die direkte Wechselwirkung der Ionen die symmetrische Konfiguration bevorzugt.

5.2 Ergebnisse für SnTe

Für die Gitterdynamik der β -Phase von SnTe liegen umfassende experimentelle Ergebnisse aus inelastischer Neutronenstreuung vor. In Referenz [Paw66] ist die Temperaturabhängigkeit der Phononen in der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung untersucht, in [Cow69] wurden die vollständigen Phononenspektren entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ und $[1\ 1\ 1]$ bei einer Temperatur von 100 Kelvin vermessen. Diesen Daten sollen die Resultate einer Rechnung in harmonischer Näherung gegenübergestellt werden.

Dazu wurden die 16 dynamischen Matrizen eines $6 \times 6 \times 6$ -Netzes im reziproken Raum berechnet. Dies ist verträglich mit dem verwendeten $6 \times 6 \times 6$ -Netz von \mathbf{k} -Punkten, auf dem die ungestörten und dann auch die gestörten Elektronen-Wellenfunktionen berechnet werden. Die Abschneideenergie betrug wie in den Grundzustandsrechnungen 20 Ryd. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.1. Die eingezeichneten Messwerte sind

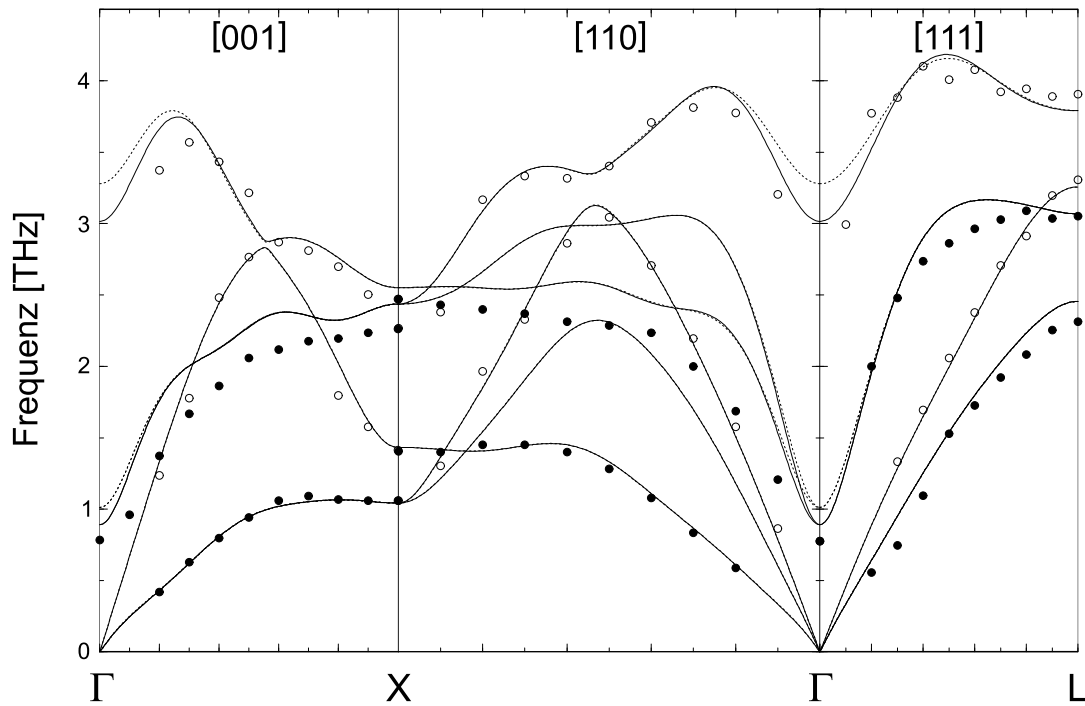


Abbildung 5.1: Phononen-Dispersionsrelation in Hochsymmetrierichtungen für β -SnTe. Die gepunkteten Linien entsprechen einer Interpolation mit geringerer Genauigkeit für die langreichweitige Wechselwirkung. Messwerte aus [Cow69]; ausgefüllte Kreise: transversale Zweige, leere Kreise: longitudinale Zweige.

die aus Referenz [Cow69] bei $T = 100\text{K}$; ausgefüllte Kreise entsprechen transversaler Polarisation, leere longitudinaler.

Die erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Messdaten überein. Bei der Fourierinterpolation zeigte sich, dass diese sehr sensibel auf den Parameter η und die durch die Bedingung $|\mathbf{G}| \leq G_{\max}$ festgelegte Größe der Basis in der Ewaldsummation (4.17) reagiert. Für die z. B. für III-V-Halbleiter üblicherweise verwendeten Werte sind die Summen nicht konvergent, was sich in unregelmäßigen großen Sprüngen des Ergebnisses bei der Variation von \mathbf{q} äußert. Auch in einem Bereich, in dem dieser Fehler nicht mehr auftritt, haben die genannten Parameter noch Einfluss auf die Phononenfrequenzen in der Umgebung des Gammapunktes, was in Abbildung 5.1 durch die gepunkteten Linien gezeigt ist. Die durchgezogenen Linien sind das Resultat für Werte η und G_{\max} , jenseits derer eine Erhöhung das Ergebnis nicht mehr verändert. Auch die Anzahl der Stützstellen \mathbf{q} ist kritisch. Mit den verwendeten \mathbf{k} -Punkten wäre auch ein $3 \times 3 \times 3$ -Netz von \mathbf{q} -Vektoren verträglich. Während ein solches bei anderen Substanzen auch sinnvolle Ergebnisse, wenn auch natürlich mit größeren Fehlern, liefert, führt seine Verwendung hier zu Instabilitäten (negativen Eigenwerten ω^2 der interpolierten dynamischen Matrizen) in einem weiten Bereich um den Gammapunkt und auch um den X-Punkt.

Ins Auge fällt der TO-Zweig, der insbesondere in der Γ -X-Richtung nahezu konstant um etwa 0,2 THz zu hoch liegt. Um eine mögliche Ursache innerhalb der Parameter der Rechnungen zu identifizieren wurden die Phononenfrequenzen am X-Punkt für eine größere Zahl von \mathbf{k} -Punkten, eine höhere Abschneideenergie und den exakten experimentellen Gitterparameter berechnet. Das Ergebnis zeigt Tabelle 5.1.

Hier sind in der ersten Zeile die Werte für die Parameter angegeben, welche auch bei der Berechnung der vollen Dispersionsrelation (Abbildung 5.1) verwendet wurden;

	L1	L2	T1	T2
$a_{\text{theo}}, E_{\text{cut}} = 20 \text{ Ryd}, N_k = 28$	1,43281	2,55149	1,04240	2,43682
$a_{\text{theo}}, E_{\text{cut}} = 34 \text{ Ryd}, N_k = 28$	1,41432	2,57254	1,02700	2,45839
$a_{\text{theo}}, E_{\text{cut}} = 20 \text{ Ryd}, N_k = 60$	1,43329	2,57975	1,05542	2,40137
$a_{\text{exp}}, E_{\text{cut}} = 20 \text{ Ryd}, N_k = 28$	1,26654	2,21757	0,95961	2,03007
Exp.	1,41176	2,47058	1,05882	2,26274

Tabelle 5.1: Frequenzen (in THz) für die longitudinalen (L) und transversalen (T) Phononen am X-Punkt in β -SnTe für unterschiedliche Wahl der Konvergenzparameter und der kubischen Gitterkonstante. Die letzte Zeile gibt die experimentellen Daten wieder.

in der untersten Zeile stehen die Messwerte. Der Vergleich zeigt, dass die Ergebnisse für $E_{\text{cut}} = 20$ Ryd und $N_k = 28$ gut konvergiert sind. Eine Erhöhung der Zahl der speziellen Punkte bewirkt noch einen größeren Effekt als eine Erhöhung der Abschnideenergie, aber beides bringt die TO-Mode (T2) nicht in wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Der experimentelle Gitterparameter wurde verwendet um zu untersuchen, ob die Abweichung in der Relaxierung des Zellvolumens als Fehlerquelle infrage kommt. Tatsächlich bewirkt diese Veränderung einen starken Effekt, der aber das Ergebnis eher verschlechtert (das ungestörte Gitter ist dann auch nicht mehr kräftefrei). Zwar findet man nun Frequenzen nahe bei $\omega_{\text{TO,exp}}$, aber die Mode, die diesen Wert nun trifft, ist longitudinal polarisiert. Damit sind numerische Fehler als Quelle für diese systematische Abweichung des TO-Zweiges von den Messdaten auszuschließen. Ob hier ein Fehler in den Messungen vorliegt oder ein über die harmonische Näherung hinaus gehender physikalischer Effekt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Auch die Berechnung der Gammapunktmatrizen für eine höhere Zahl spezieller Punkte und eine höhere Abschnideenergie zeigte nur einen geringen Effekt, der zudem die Phononenfrequenzen leicht nach oben verschiebt, auf keinen Fall jedoch zu $\omega \rightarrow 0$ führt.

Weder die hier vorgestellten Rechnungen noch das zitierte Experiment zeigt also eine Instabilität der TO-Mode am Gammapunkt. Experimentell findet man auch für Temperaturen unter 100 Kelvin (Referenz [Paw66] derselben Autoren gibt Werte bis $T = 6$ K an) kein vollständiges Weichwerden. Im Experiment liegt dies in den relativ hohen Dichten freier Ladungsträger in den verwendeten Proben begründet ($p = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in [Cow69] und $p = 8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} \pm 10\%$ in [Paw66]), die jeweils den Phasenübergang unterdrücken. Diese freien Ladungsträger führen in den Messungen im Übrigen auch durch eine starke Abschirmung des makroskopischen elektrischen Feldes (LO-Plasmon-Kopplung, vgl. [Bri74]) zur Aufhebung der LO-TO-Aufspaltung, wodurch die LO-Frequenz am Gammapunkt steil auf die Frequenz der TO-Moden absinkt.

Zur theoretischen Untersuchung wurde die Grundzustandsenergie des fcc-Gitters in Abhängigkeit der Untergitterposition (δ, δ, δ) berechnet; $\delta = 0,5$ entspricht dabei der NaCl-Struktur. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.2. Diese Rechnung beinhaltet, anders als die störungstheoretische Bestimmung der dynamischen Matrizen, auch die anharmonischen Anteile des Potentials. Das Ergebnis zeigt zwar einen sehr flachen Verlauf, doch in der gegebenen Struktur bleibt die symmetrische Konfiguration $\delta = 0,5$ stabil. Daran ändert sich auch nichts, wenn man für jede Untergitterposition δ das Elementarzellenvolumen neu relaxiert. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Bild, das sich bei der Relaxierung der Gitterparameter der α -Struktur gezeigt hat (Abschnitt 3.3). Auch hier findet man in der Konfiguration mit $\alpha = 60^\circ$ ein (wenn auch sehr flaches) Energieminimum für die Untergitterkoordinate $\delta = 0,5$. Erst wenn man eine Relaxierung des Gitterwinkels α zulässt, verschiebt sich das

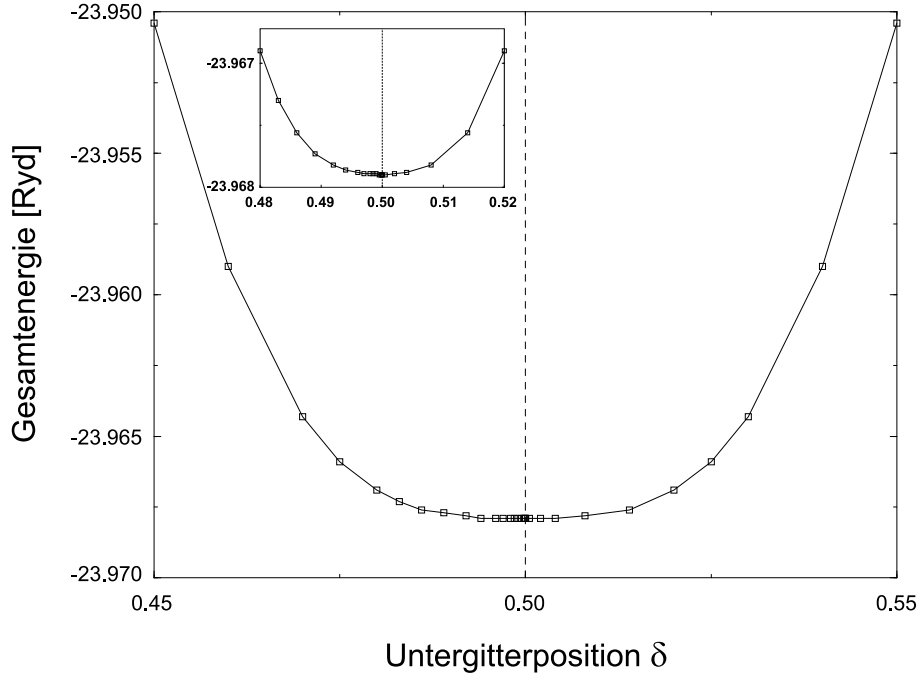


Abbildung 5.2: Gesamtenergie des fcc-Gitters von β -SnTe in Abhängigkeit von der Untergitterkoordinate δ . Das Inset zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um das Minimum.

Minimum zu einem Wert $\delta \neq 0,5$ hin. Also wird in der vorliegenden Rechnung der strukturelle Phasenübergang durch die Vorgabe der fcc-Struktur unterdrückt. Auch der Einfluss der thermischen Ausdehnung ändert an diesem Resultat nichts. In Testrechnungen wurden dieselben $E(\delta)$ -Diagramme für verschiedene Elementarzellenvolumina berechnet. Hier zeigte sich, dass die symmetrische Konfiguration für kleinere Volumina stabil bleibt, ebenso bei Vergrößerung des Elementarzellenvolumens in einem weiten Bereich. Erst für Volumina, die (basierend auf den Werten für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus [Tou77]) Temperaturen von über 400 K entsprechen, findet man das Energieminimum bei $\delta \neq 0,5$. Nimmt man also den relaxierten Gitterparameter dieser Arbeit als nicht mit einem großen Fehler behaftet an, so erhält man die NaCl-Struktur stabil gegenüber der reinen Untergitterverschiebung. Für die Dynamik von GeTe wird sich ein anderes Bild ergeben.

Bisher wurde nur die Gesamtenergie $E(\delta)$ betrachtet, wohingegen die maßgebliche Größe für den Phasenübergang die freie Energie $F(\delta) = E(\delta) - TS(\delta)$ darstellt. Deswegen sollte geklärt werden, ob der Entropiebeitrag bei einer gegebenen Temperatur T die Struktur destabilisieren könnte. In der quasiharmonischen Näherung ist die freie Energie (für ein gegebenes Volumen V , dessen Notation im Folgenden unterdrückt ist)

$$F(T, \delta) = E_{\text{tot}}(\delta) + F_{\text{vib}}^0(\delta) + F_{\text{vib}}(\delta, T)$$

mit

$$F_{\text{vib}}^0(\delta) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}j} \hbar \omega(\mathbf{q}j; \delta) \quad \text{und}$$

$$F_{\text{vib}}(\delta, T) = k_{\text{B}} T \sum_{\mathbf{q}j} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega(\mathbf{q}j; \delta)}{k_{\text{B}} T} \right) \right);$$

$\omega(\mathbf{q}j; \delta)$ sind die harmonischen Phononenfrequenzen.

In Abbildung 5.3 sind die aus der Diagonalisierung der dynamischen Matrizen an vier Punkten in der Γ -X-Richtung ($\xi \cdot (001)$ mit $\xi \in \{0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1\}$) für verschiedene Untergitterkoordinaten δ um die relaxierte Koordinate $\delta = 0,4918$ der α -Struktur herum gezeigt. Man sieht deutlich, dass für zunehmende Untergitterverschiebung (abnehmendes δ) die Frequenzen fast überall deutlich zunehmen (weiterhin erkennt man auch, dass durch die Verletzung der Inversionssymmetrie die Entartung der

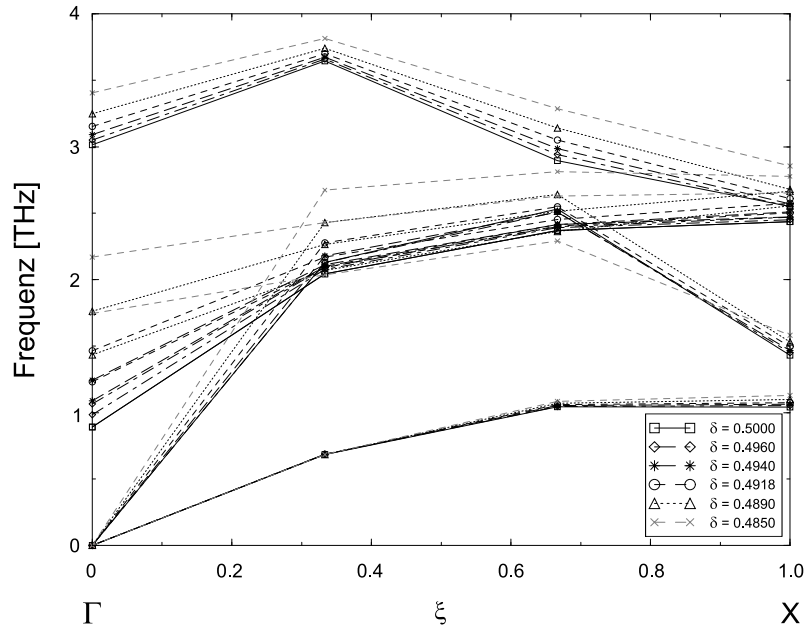


Abbildung 5.3: Phononenfrequenzen in der $[001]$ -Richtung in SnTe bei Variation der Untergitterkoordinate δ der NaCl-Struktur. Die Punkte sind die berechneten Werte, die Linien dienen nur zur Verdeutlichung.

beiden TO-Zweige zunehmend aufgehoben wird). Ein ähnliches Bild zeigt sich in den anderen Hochsymmetrierichtungen (und auch auf den restlichen Stützstellen). Mit zunehmendem $\omega(\mathbf{q}j; \delta)$ werden auch die Beiträge $F_{\text{vib}}^0(\delta)$ und $F_{\text{vib}}(\delta, T)$ zur freien Energie größer, durch den Entropiebeitrag wird das Minimum von $F(\delta)$ also (für jede Temperatur) lediglich tiefer als das der Gesamtenergie $E(\delta)$. Der Entropieterm $-TS$ liefert also keinen destabilisierenden Beitrag.

Bei der Berechnung der dynamischen Matrizen für die gestörten Strukturen zeigte sich die Konvergenz des Störungszyklusses für den am nächsten am Gamma-punkt liegenden \mathbf{q} -Punkt, $\mathbf{q} = \frac{1}{6}(1\ 1\ 1)$, als sehr kritisch hinsichtlich der Wahl des Mixing-Parameters β , mit welchem bei jeder Iteration das neue gestörte Kohn-Sham-Potential dem aus der vorhergehenden Iteration beigemischt wird. Der für alle übrigen \mathbf{q} -Punkte benutzte Wert $\beta = 0,5$ führte bei diesem Punkt zur Divergenz des Störungszyklusses. Nur für sehr langsames Mixing ($\beta \leq 0,2$) konnte eine Konvergenz erreicht werden. Dies zeigt, dass das Elektronensystem für periodische Gitterstörungen mit langen Wellenlängen zu einer Instabilität neigt, die als Vorzeichen eines strukturellen Übergangs aufgefasst werden könnte.

Die Möglichkeit, die Phononenfrequenzen auf beliebig fein in der Brillouinzone verteilte Punkte zu interpolieren, legt noch einen Vergleich der berechneten Daten mit experimentell gemessenen Schallgeschwindigkeiten nahe. Die Schallgeschwindigkeit ist der Grenzwert für $\mathbf{q} \rightarrow 0$ der Steigung der akustischen Dispersionszweige,

$$c_s = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{\omega(\mathbf{q})}{|\mathbf{q}|}.$$

Messwerte lagen vor für die Schallgeschwindigkeiten in der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung (Referenz [Sed76]). In Tabelle 5.2 sind diese Daten den berechneten Geschwindigkeiten gegenübergestellt.

Es fällt eine große Abweichung für zwei Zweige ins Auge, während das Ergebnis für den dritten Zweig sehr gut mit dem Messwert übereinstimmt. Zur Erklärung können wieder die auftretenden freien Ladungsträger herangezogen werden. Die zitierte Referenz weist eine ausgeprägte Abhängigkeit der elastischen Konstanten

	$c_{s,LA}$	c_{s,TA_1}	c_{s,TA_2}
Exp.	3,171	1,220	2,869
Diese Arbeit	3,532	1,796	2,851
Abweichung	+11 %	+47 %	-1 %

Tabelle 5.2: Schallgeschwindigkeiten in der $[1\ 1\ 0]$ -Richtung in β -SnTe.

C_{11} , C_{12} und C_{44} von der Ladungsträgerkonzentration p nach, während die Differenz $C_{11} - C_{12}$ nahezu unabhängig von p ist. Nun ist $c_{s,LA}^2$ proportional zu $C_{11} + C_{12} + 2C_{44}$, c_{s,TA_1}^2 und c_{s,TA_2}^2 zu C_{44} bzw. $C_{11} - C_{12}$. Damit lässt sich die Abweichung der beiden ersten Ergebnisse und die Übereinstimmung des letzteren mit den Messwerten begründen.

Zuletzt sollen noch die Resultate der Störungsrechnung für die Bornschen effektiven Ladungen Z_κ^* (Gleichung (4.24)) und die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ (Gleichung (4.20)) vorgestellt werden. Für die kubische Symmetrie der β -Strukturen sind die Tensoren alle Vielfache der Einheitsmatrix, somit kann man hier von diesen skalaren Größen sprechen.

Der experimentelle Wert für ϵ_∞ stammt aus der Messung der Dispersion des Brechungsindex bei Zimmertemperatur für verschiedene Ladungsträgerdichten p [Ota71]. Hier erkennt man für $p < 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ eine starke Zunahme von ϵ_∞ mit abnehmendem p . Die Extrapolation der Messdaten führt in den Bereich zwischen 55 und 60. Ein anderes Experiment, das auf Reflektivitätsmessungen an Proben mit zwei verschiedenen Ladungsträgerdichten beruht ([Rie65]), ergibt Werte, die mit denen aus [Ota71] übereinstimmen. Der Wert für die Bornsche effektive Ladung stammt aus einer Modellrechnung, die an die Messwerte für $\omega_{LO}(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ und $\omega_{TO}(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ aus [Cow69] angepasst wurde. Referenz [Zein92] ist eine frühere Pseudopotential-DFT-Rechnung.

Die Ergebnisse für die Bornschen effektiven Ladungen stimmen gut mit den Vergleichswerten überein, was nicht verwundert, weil jede Rechnung, die die gemessenen Gammapunktsfrequenzen gut wiedergibt, auch für Z_κ^* ebenso gute Resultate ergeben muss. Auffälliger ist die Abweichung bei der Hochfrequenz-DK. Eine ähnlich große Abweichung von den Messwerten findet auch Referenz [Zein92]. Zur Erklärung wird hier angeführt, dass die Ableitungen der Energie nach dem elektrischen Feld

	ϵ_∞	Z^*
$E_{\text{cut}} = 20 \text{ Ryd}, N_k = 28$	93,37	8,056
$E_{\text{cut}} = 34 \text{ Ryd}, N_k = 28$	88,57	7,864
$E_{\text{cut}} = 20 \text{ Ryd}, N_k = 182$	81,88	8,039
DFT ([Zein92])	75,0	8,43
Exp. ([Ota71] / [Luc71])	~ 57	8,1

Tabelle 5.3: Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ und Bornsche effektive Ladung Z^* für β -SnTe bei unterschiedlichen Werten der Konvergenzparameter der Rechnung im Vergleich mit anderen theoretischen und experimentellen Ergebnissen.

eine wesentlich ausgeprägtere Empfindlichkeit gegenüber den Konvergenzparametern der Rechnung, also der Zahl der speziellen Punkte und der Abschneideenergie, zeigen, als dies die Phononenfrequenzen für $\mathbf{q} \neq 0$ tun. In der Tat zeigt sich diese Abhängigkeit auch in der Verletzung der akustischen Summenregel, nach welcher für die Bornschen Effektiven Ladungen gelten müsste $\sum_{\kappa} Z_{\kappa}^* = 0$, also für eine zweiatomige Basis $Z_1^* = -Z_2^*$. Diese Bedingung ist bei den zur Berechnung der Phononenspektren verwendeten Parametern nur mit Fehlern bis zu einigen Prozent erfüllt (deswegen ist in der Tabelle auch der Mittelwert $Z^* = \frac{1}{2}(Z_1^* - Z_2^*)$ angegeben).

Eine Erhöhung der Abschneideenergie verbessert das Ergebnis etwas, die Verwendung einer größeren Zahl spezieller Punkte wesentlich. Zieht man das Ausmaß der ASR-Verletzung als Maß für die Konvergenz der Störungsrechnung heran, dann muss man aber davon ausgehen, dass die Rechnung mit $E_{\text{cut}} = 20\text{Ryd}$ und $N_k = 182$ weitgehend konvergiert ist; die Erklärung in [Zein92] reicht also nicht aus. Das Bild verbessert sich, wenn man die in [Ota71] gezeigte ausgeprägte p -Abhängigkeit der Hochfrequenz-DK berücksichtigt. Das Verhalten dieser Abhängigkeit für $p \rightarrow 0$ lässt sich nur schwer abschätzen; es führt aber zumindest in die Umgebung von $\epsilon_{\infty} \sim 60$. Vermutlich bringt jedoch auch dies das Ergebnis dieser Arbeit nicht in vollständige Übereinstimmung mit dem Experiment.

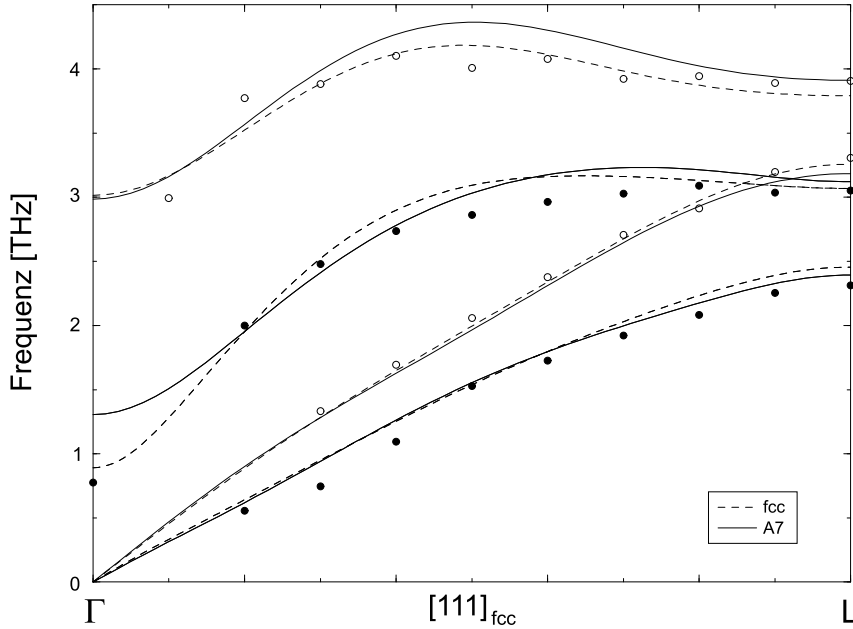


Abbildung 5.4: Phononendispersionen in den äquivalenten Richtungen $[0\ 0\ 1]$ in α -SnTe (durchgezogene Linien) und $[1\ 1\ 1]$ in β -SnTe (gestrichelte Linien) mit den experimentellen Werten für β -SnTe aus [Cow69].

Das reziproke Gitter der A7-Struktur ist eine leichte Verzerrung des zur NaCl-Struktur gehörenden bcc-Gitters. Somit lassen sich die Hochsymmetrielinien der β -Struktur zumindest teilweise auf die der α -Struktur abbilden. Aus den Abbildungen der Brillouinzonen in Kapitel 1 erkennt man unmittelbar, dass die Γ -L-Linien der fcc-Struktur in der A7-Struktur in zwei nicht entartete Richtungen übergehen, nämlich in die (zu den reziproken Basisvektoren parallelen) Γ -L-Richtungen der rhomboedriscen Brillouinzone und die beiden Γ -T-Richtungen entlang der trigonalen Achse $[0\ 0\ 1]$. Der Strecke Γ -K-X entlang $[1\ 1\ 0]$ in der fcc-Struktur entsprechen unter anderem die Richtungen $[1\ 0\ 0]$ und $[\bar{1}\ 0\ 0]$ in der A7-Struktur.

Entlang dieser drei Richtungen, $[001]$, $[100]$ und \mathbf{b}_3 , wurden für α -SnTe die phononischen Dispersionsrelationen unter Verwendung derselben Konvergenzparameter wie in den Grundzustandsrechnungen berechnet. Als Stützstellen für die Interpolation der dynamischen Matrizen dienten wiederum die Punkte eines $6 \times 6 \times 6$ -Netzes in der ersten Brillouinzone, welches für die rhomboedrische Struktur aus 32 \mathbf{q} -Punkten besteht. Ähnlich wie in der β -Struktur erwiesen sich die Hochfrequenz-DK und die Bornschen effektiven Ladungen bei diesen Parametern als noch nicht konvergiert. Deshalb wurden diese und die Gammapunktsmatrix mit einer Abschneideenergie von 40 Ryd und 182 speziellen Punkten berechnet. Auch hier zeigte die Betrachtung der ASR-Verletzung, dass insbesondere die Verwendung einer größeren Zahl von speziellen Punkten die Konvergenz wesentlich verbessert.

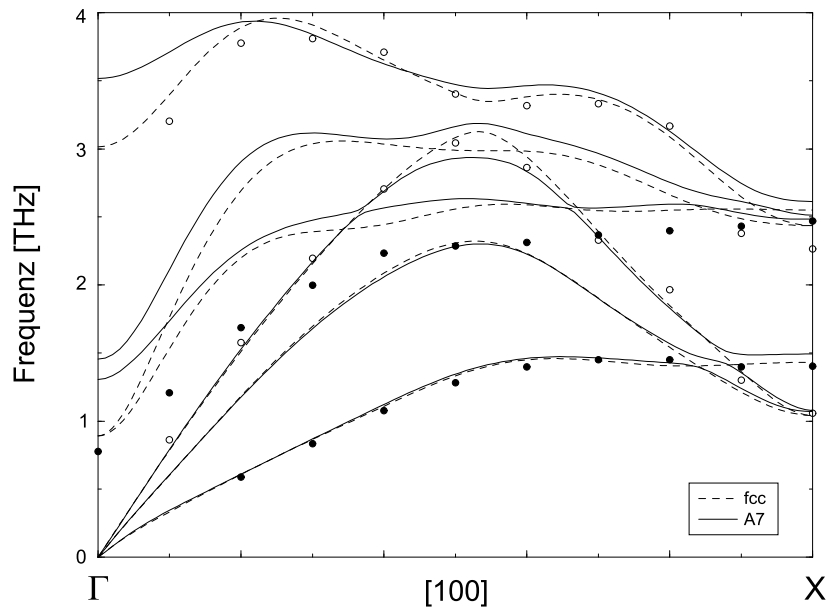


Abbildung 5.5: Wie Abbildung 5.4, für die $[1\ 0\ 0]$ -Richtung in α -SnTe (durchgezogene Linien) und die $[1\ 1\ 0]$ -Richtung in β -SnTe (gestrichelte Linien).

Abbildung 5.4 zeigt zunächst die Phononendispersion längs der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung in β -SnTe im Vergleich mit der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung in α -SnTe und den experimentellen Daten aus [Cow69]. Dazu wurde die Abszisse der Dispersion der α -Struktur, in der der Zonenrand bei etwa $0,61 \cdot (0\ 0\ 1)$ liegt, auf die der β -Struktur skaliert. Auffällig ist die weitgehende Übereinstimmung der Frequenzen der akustischen Zweige, während die optischen, und insbesondere die TO-Zweige in der Nähe des Gammapunktes, größtenteils deutlich über denen der NaCl-Struktur liegen. Letzteres verdeutlicht nochmals die größere Stabilität der α -Struktur gegenüber dem Phasenübergang. Weiterhin ist dieser Vergleich auch eine Bestätigung dafür, dass in der Arbeit [Cow69] tatsächlich die Dispersion von β -SnTe vermessen wurde.

Abbildung 5.5 zeigt denselben Vergleich für die $[100]$ -Richtung von α -SnTe bzw. die $[001]$ -Richtung von β -SnTe. Das Resultat entspricht dem oben diskutierten. In Abbildung 5.6 sind schließlich die Phononendispersionen längs den Strecken Γ -L und Γ -T der α -Struktur gegenübergestellt. Man sieht als wesentlichsten Unterschied, dass die Entartung der transversalen Zweige entlang der trigonalen Achse (Γ -T) in der dazu nicht mehr äquivalenten Richtung Γ -L aufgehoben ist. Auch die Ausdehnung der ersten Brillouinzone ist in den beiden Richtungen nicht mehr dieselbe. Wenn man die beiden Bilder aufeinander skaliert, erkennt man, dass die akustischen Zweige wiederum nahezu übereinander liegen, ebenso der untere der beiden TO-Zweige. Die größte Veränderung zeigt sich beim LO-Zweig, auch hier vor allem in der Umgebung des Gammapunktes.

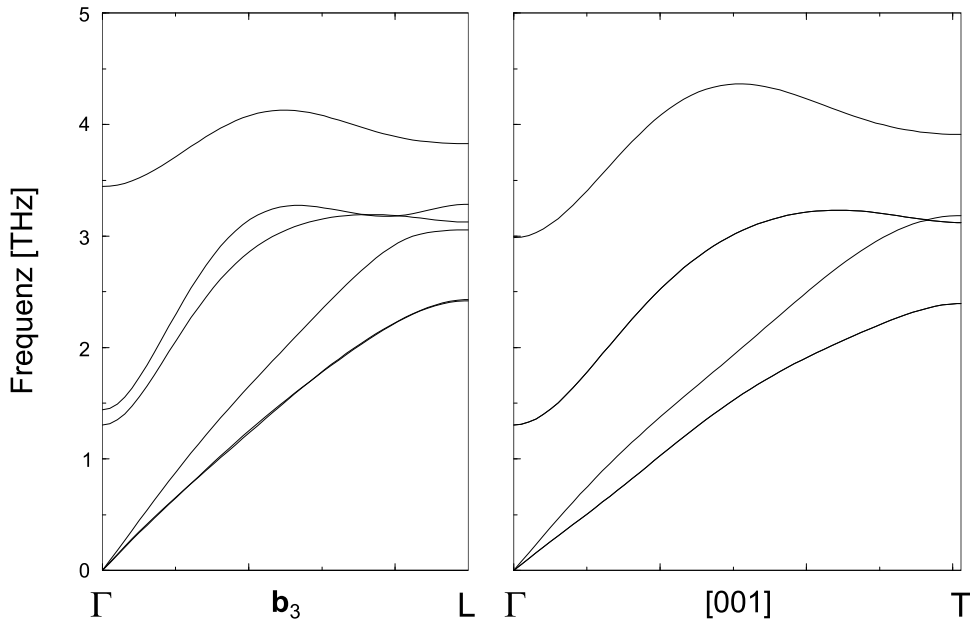


Abbildung 5.6: Phononendispersion in α -SnTe längs den beiden in der entsprechenden β -Struktur entarteten Linien Γ -L (links) und Γ -T (rechts).

5.3 Ergebnisse für GeTe

GeTe liegt bis zu hohen Temperaturen ($T_c \sim 700$ K) als α -GeTe vor; dies ist auch die Struktur für $T = 0$ K. Die Phononendispersion wurde also zunächst für die α -Struktur berechnet, wie für α -SnTe längs der Hochsymmetrielinien Γ -L, Γ -T und Γ -K-X. In der Literatur findet man nur einen einzigen Messwert für Phononen in α -GeTe (und keine Daten für β -GeTe). In Referenz [Ste70] wurde mit Ramanstreuung die Gammamodusmode in einer Geometrie entsprechend dem Grenzfall $\mathbf{q} \rightarrow 0$ der $[1\ 0\ 0]$ -Richtung in einem Temperaturbereich von 50 K–500 K vermessen. Extrapoliert man die Ergebnisse dieser Messungen nach $T = 0$ K, so erhält man $\omega_{\text{LO}} = \omega_{\text{TO},1} = 2,95$ THz und $\omega_{\text{TO},2} = 4,27$ THz. Untersuchungen in anderen Streugeometrien und eine Betrachtung der Ramantensoren zeigten, dass die Mode bei 4,27 THz nicht, die bei 2,95 THz zweifach entartet ist, und dass die nicht entartete Mode einer Polarisation in $[0\ 0\ 1]$ -Richtung entspricht. Zur Erklärung der Messwerte wurden zwei Überlegungen herangezogen. Zum einen sorgt die Anisotropie der α -Struktur für die Aufhebung der Entartung der beiden TO-Zweige, zum anderen führt eine vollständige Abschirmung des makroskopischen E-Feldes zur Aufhebung der LO-TO-Aufspaltung und führt die Frequenz der LO-Mode zurück auf die der entsprechenden TO-Mode. Die Richtungen der Eigenvektoren am Gammapunkt sind $[1\ 0\ 0]$ für die LO-Mode und $[0\ 1\ 0]$ für die TO_1 -Mode. Diese beiden Moden fallen zusammen, während die TO_2 -Mode, die in der Richtung der trigonalen Achse $[0\ 0\ 1]$ polarisiert ist, bei einer anderen Energie liegt. Diese ist es auch, deren Auslenkungsmuster der Untergitterverschiebung beim Übergang in die β -Struktur entspricht.

Die hier durchgeführten Rechnungen ergeben ein davon stark abweichendes Bild. Für dieselben Polarisationsrichtungen sind die Ergebnisse am Gammapunkt $\omega_{\text{LO}} = 4,59$ THz, $\omega_{\text{TO},1} = 2,79$ THz und $\omega_{\text{TO},2} = 3,84$ THz bei einer Rechnung mit $E_{\text{cut}} = 17$ Ryd und 28 speziellen Punkten, $\omega_{\text{LO}} = 4,59$ THz, $\omega_{\text{TO},1} = 2,60$ THz und $\omega_{\text{TO},2} = 3,88$ THz für $E_{\text{cut}} = 34$ Ryd und 182 spezielle Punkte, siehe Tabelle 5.4.

	ω_{LO} [THz]	$\omega_{\text{TO},1}$ [THz]	$\omega_{\text{TO},2}$ [THz]
$E_{\text{cut}} = 17$ Ryd, $N_k = 28$	4,59	2,79	3,84
$E_{\text{cut}} = 34$ Ryd, $N_k = 182$	4,59	2,60	3,88
Exp. ([Ste70])	2,95	2,95	4,27

Tabelle 5.4: Berechnete und experimentelle Werte der Gammapunktsfrequenzen in der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung in α -GeTe.

Die experimentelle Referenz weist auf eine, nicht näher spezifizierte, hohe Dichte freier Ladungsträger um $p = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in GeTe hin. Der Effekt der dadurch hervorgerufenen Abschirmung des mit der LO-Mode verbundenen makroskopischen Feldes wird in den Rechnungen nicht berücksichtigt. Deswegen findet man in diesen eine ausgeprägte LO-TO-Aufspaltung; dieses ω_{LO} taucht in den experimentellen Daten nicht auf. Aber auch die berechneten Werte für die beiden TO-Zweige liegen mit einer Abweichung von 0,2 bzw. 0,4 THz deutlich unter den gemessenen. Ein Hinweis zur Erklärung dieser Diskrepanz findet sich in den Arbeiten [Iiz75] und [Cow69]. In letzterer wird ein modifiziertes Schalenmodell, das dem Vorhandensein freier Ladungen Rechnung trägt, herangezogen, um die gemessenen Phononenfrequenzen in SnTe zu erklären. Es wird gezeigt, dass die Abschirmung aller Felder, also auch der lokalen, berücksichtigt werden muss, um die Messwerte zu reproduzieren. Dadurch verschieben sich auch die TO-Frequenzen am Gammapunkt wesentlich nach oben: Die Abschirmung der lokalen Felder durch die freien Ladungsträger stabilisiert auch die TO-Moden. In SnTe ergab die Modellrechnung bei Vernachlässigung dieser Abschirmung eine Verschiebung um bis zu 50 % nach unten. Auch die hier durchgeführten Rechnungen beinhalten keinerlei Abschirmungseffekte (entsprechend dem Grenzfall $p \rightarrow 0$), somit war davon auszugehen, dass die Resultate unter den gemessenen Daten liegen. Über die Qualität der Rechnungen kann somit unmittelbar keine Aussage getroffen werden. Der Vergleich der Ergebnisse für SnTe mit den entsprechenden experimentellen Daten für $\mathbf{q} \neq 0$, wo die Abschirmungseffekte verschwinden, zeugt allerdings von der Zuverlässigkeit der verwendeten Methode.

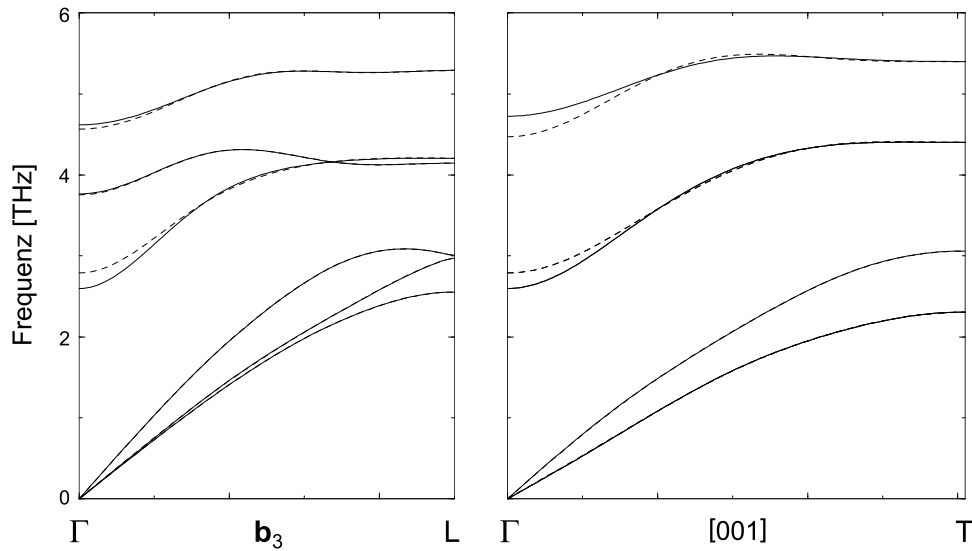


Abbildung 5.7: Berechnete Phononendispersionen für α -GeTe längs der Hochsymmetrielinien Γ -L (links) und Γ -T (rechts). Gestrichelte Linien sind die Ergebnisse für eine schwächer konvergierte Rechnung am Gammapunkt.

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 zeigen die Phononendispersionen längs der Linien Γ -L, Γ -T und Γ -K-X analog zu den Abbildungen 5.6 und 5.5 für α -SnTe. Gestrichelt eingezeichnet sind die Werte, die sich mit der Gammapunktsmatrix, der Hochfrequenz-DK und den Bornschen effektiven Ladungen aus der Rechnung mit $E_{\text{cut}} = 17$ Ryd und 28 speziellen Punkten ergeben, die durchgezogenen Linien entsprechen einer Rechnung mit $E_{\text{cut}} = 34$ Ryd und $N_k = 182$ für diese Größen. Diese Ergebnisse können vor allem als Vorhersagen für entsprechende Experimente angesehen werden.

Im Vergleich mit den entsprechenden Bildern für α -SnTe fällt auf, dass die Frequenzen der optischen Moden hier deutlich höher liegen als in α -SnTe, insbesondere auch am Gammapunkt. Das deutet auf eine höhere Stabilität der α -Struktur von GeTe gegenüber strukturellen Übergängen, die durch eine Verschiebung der Untergitter beschrieben werden können, hin. Um dies unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Atommassen der Konstituenten in GeTe und SnTe näher zu untersuchen, sind in Abbildung 5.9 die für α -GeTe berechneten Dispersionsrelationen jenen gegenübergestellt, die man in einer Massennäherung aus den Kraftkonstanten von α -SnTe erhält. Dazu wurden aus den (masseunabhängigen) Ortsraum-Kraftkonstanten für α -SnTe die dynamischen Matrizen für die Atommassen von GeTe konstruiert und diagonalisiert. Dies entspricht einer Übertragung der in α -SnTe vorliegenden Wechselwirkungen auf ein (fiktives) System mit den Atommassen von α -GeTe. Aus dem Vergleich dieser skalierten Phononenfrequenzen mit den für α -GeTe tatsächlich berechneten erhält man einen um den Einfluss der Massen korrigierten Vergleich der Wechselwir-

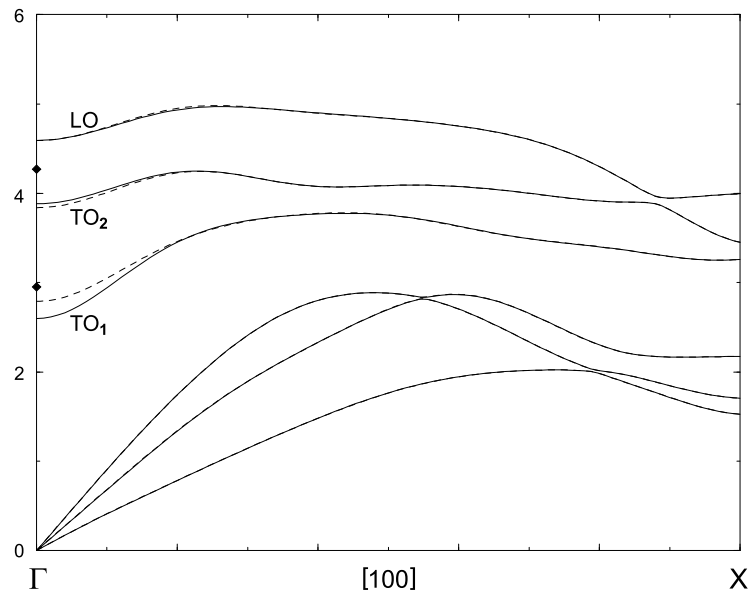


Abbildung 5.8: Wie Abbildung 5.7, längs Γ -K-X. Eingezeichnet sind auch die experimentellen Werte aus [Ste70].

kungen in α -SnTe und α -GeTe. Um den unterschiedlichen isotropen Ausdehnungen Rechnung zu tragen, wurden außerdem die aus der Massennäherung bestimmten Frequenzen noch mit dem Verhältnis der Gitterkonstanten, $\frac{a_{0,\alpha\text{-SnTe}}}{a_{0,\alpha\text{-GeTe}}} = 1,085$, skaliert.

Das Bild zeigt, dass die Rückstellkräfte in α -GeTe für nahezu alle Auslenkungsmuster, die optischen Moden entsprechen, stärker sind als in α -SnTe. Am deutlichsten zeigt sich dies in der Umgebung des Gammapunkts. Für akustische Moden ist der Unterschied kleiner und geht teilweise auch in die andere Richtung.

Die Tensoren der Hochfrequenz-DK und der Bornschen effektiven Ladungen sind in der A7-Struktur immer noch diagonal, haben aber zwei verschiedene Einträge $\epsilon_\infty^{xx} = \epsilon_\infty^{yy}$ und ϵ_∞^{zz} bzw. $Z_\kappa^{*,xx} = Z_\kappa^{*,yy}$ und $Z_\kappa^{*,zz}$. Die Ergebnisse der am besten konvergierten Rechnung ($E_{\text{cut}} = 34$ Ryd, $N_k = 182$) sind $\epsilon_\infty^{xx} = 51,2$, $\epsilon_\infty^{zz} = 44,2$ und $Z_\kappa^{*,xx} = 6,32$, $Z_\kappa^{*,zz} = 4,18$. Als Vergleichswert für die Z^* findet man in den Modellrechnungen der Referenz [Nak80] $Z_\kappa^{*,xx} = 6,4$. Für ϵ_∞^{zz} ergeben Reflektivitätsmessungen in [Bah69] und [Tsu68] für verschiedene Temperaturen und Ladungsträgerdichten Werte zwischen $\epsilon_\infty^{zz} = 34$ (bei $T \rightarrow 0$ K) und $\epsilon_\infty^{zz} = 40$. Zur Diskussion der Ergebnisse sind dieselben Argumente hinsichtlich der Konvergenz der Rechnungen und des Einflusses der freien Ladungsträger wie im vorhergehenden Abschnitt bei β -SnTe heranzuziehen. Die Aussagekraft dieses Vergleiches bleibt somit gering, es ergibt sich aber jedenfalls kein gravierender Widerspruch der hier durchgeführten Rechnungen mit anderen Arbeiten.

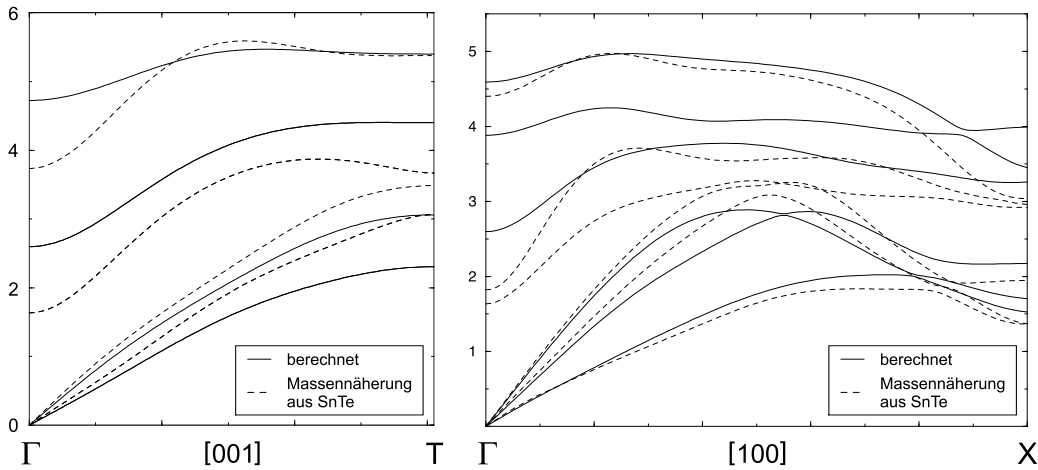


Abbildung 5.9: Vergleich der für α -GeTe berechneten Phononendispersionen (durchgezogene Linien) mit den aus einer Massennäherung mit den Kraftkonstanten von α -SnTe resultierenden (gestrichelte Linien) für die beiden Hochsymmetrierichtungen $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 0\ 0]$.

Für die Dynamik der Hochtemperaturstruktur von GeTe existieren keine experimentellen Untersuchungen. Die hohe Übergangstemperatur in die verzerrte α -Phase deutet darauf hin, dass die NaCl-Struktur (bei $T = 0$ K) eine ausgeprägte Instabilität gegenüber Untergitterverschiebungen aufweist. Dies sollte zunächst untersucht werden. Das Ergebnis, die Grundzustandsenergie des NaCl-Gitters in Abhängigkeit der Position (δ, δ, δ) des Te-Untergitters entlang der Raumdiagonalen, ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

Dieses Bild zeigt, dass, anders als in SnTe, hier auch ohne die Relaxation des Gitterwinkels α eine unsymmetrische Konfiguration energetisch bevorzugt ist. Der Übergang von der sechsfachen Koordination der β -Struktur zu einer dreifachen resultiert also in einer Energieerniedrigung. Zwar nimmt die Ewaldenergie des Ionensystems bei dieser Umordnung innerhalb der NaCl-Struktur um 0,043 Ryd pro Elementarzelle zu, die elektronischen Beiträge führen jedoch zu einer Abnahme der Gesamtenergie um $7,7 \cdot 10^{-4}$ Ryd pro Elementarzelle. Das entspricht dem in Abschnitt 3.4 gewonnenen Bild von der Umverteilung der elektronischen Ladungsdichte längs der Bindungsketten beim Übergang von der β - in die α -Struktur, die in GeTe deutlich größer ist als in SnTe. Allerdings findet man bei aufgeprägter fcc-Struktur das Energieminimum beim Wert $\delta = 0,480$ der relativen Untergitterkoordinate, gegenüber $\delta = 0,4747$ in der vollständig relaxierten rhomboedrischen Struktur. Die Relaxierung des Gitterwinkels trägt also auch hier maßgeblich zum strukturellen Übergang bei. So erhält man als Energiedifferenz zwischen der symmetrischen und der komplett relaxierten Konfiguration, beide berechnet in der Basis des rhomboedrischen Git-

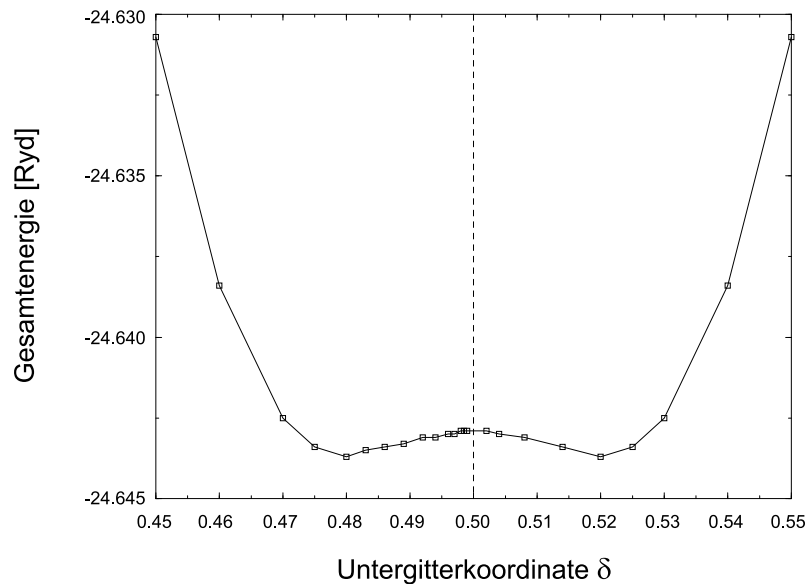


Abbildung 5.10: Gesamtenergie des NaCl-Gitters von GeTe in Abhängigkeit von der Untergitterkoordinate δ .

ters, mit $1,88 \cdot 10^{-3}$ Ryd pro Elementarzelle einen deutlich höheren Wert. Wesentlich ist also wirklich das Zusammenspiel der Änderung der beiden Strukturparameter α und δ .

Der Vergleich dieser bei voller Relaxierung auftretenden Energiebarriere mit der Energie von Nullpunktsfluktuationen, welche etwa dazu führen könnten, dass Experimente wieder die Eigenschaften der symmetrischen Struktur zeigen, schließt diese Möglichkeit aus. Dazu wären Phononenzustände mit Frequenzen um 12 THz nötig; dieser Wert liegt wesentlich höher als die für die α -Struktur gefundenen. Anders sieht dieses Bild für SnTe aus, wo die berechnete Tiefe des Doppelmuldenpotentials um zwei Größenordnungen kleiner ist als in GeTe. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen von Abschnitt 6.4 wieder.

Der Versuch, trotz dieser Instabilität die dynamische Matrix am Gammapunkt und die dielektrischen Eigenschaften zu berechnen, führte zu sehr erstaunlichen Schwierigkeiten. Zwar konvergiert der Störungszyklus für den elektronischen Teil der dynamischen Matrix in gewohnter Weise, nicht aber der für die Ableitungen nach dem elektrischen Feld. Hier ergibt sich keine wirkliche Divergenz, jedoch stellen sich nach wenigen Iterationen (dann konstant bleibende) unreal hohe, und für die Hochfrequenz-DK unphysikalisch negative, Werte um $Z^* \sim 10^8$ und $\epsilon_\infty \sim -10^{20}$ ein. Es ist ausgeschlossen, dass diese Zahlen aus einem Überlauf der Zahldarstellung auf dem verwendeten Rechner resultieren. Auch andere denkbare numerische Artefakte, etwa durch die Verwendung eines iterativen Algorithmus zur Diagonalisierung des Hamiltonians, konnten durch Vergleichsrechnungen mit voller Diagonalisierung ausgeschlossen werden. Ebenso ändert die Verwendung von erheblich mehr speziellen Punkten ($N_k = 182$ und $N_k = 408$) nichts Wesentliches an diesem Verhalten.

Eine eingehendere Untersuchung zeigt, dass dieses Phänomen, das zunächst beim relaxierten Volumen der Elementarzelle ($\Omega_{\text{theo}} = 346,06 a_B^3$) auftritt, sehr sensibel von dieser Zellgröße abhängt. Für Zellvolumina größer als $\Omega = 347,42 a_B^3$ ergeben sich sinnvolle Werte (die dann auch den Ergebnissen der DFT-Rechnung [Zein92] entsprechen), unterhalb dieses Volumens setzt das oben beschriebene Verhalten abrupt ein. Der linke Teil von Abbildung 5.11 zeigt dies am Beispiel der Bornschen effektiven Ladung. Hier sieht man auch, dass der betroffene Volumenbereich wesentlich unter dem Zellvolumen liegt, das der experimentellen Gitterkonstante entspricht. Es ist jedoch hier nicht zu rechtfertigen, die theoretischen Rechnungen bei einem anderen als dem relaxierten Zellvolumen, also an einem nicht kräftefreien Kristall, durchzuführen. Dies zeigt sich unter anderem auch bei der Berechnung von Phononenfrequenzen, vgl. Tabelle 5.1. Die naheliegendste zu vermutende Ursache, eine Divergenz des Energienenners $\frac{1}{\epsilon_c - \epsilon_v}$ in der Störungsrechnung durch Verschwinden der Bandlücke, kann ausgeschlossen werden. Dazu wurden für verschiedene Zellvolumina um den kritischen Bereich herum die elektronischen Zustandsdichten (mithilfe

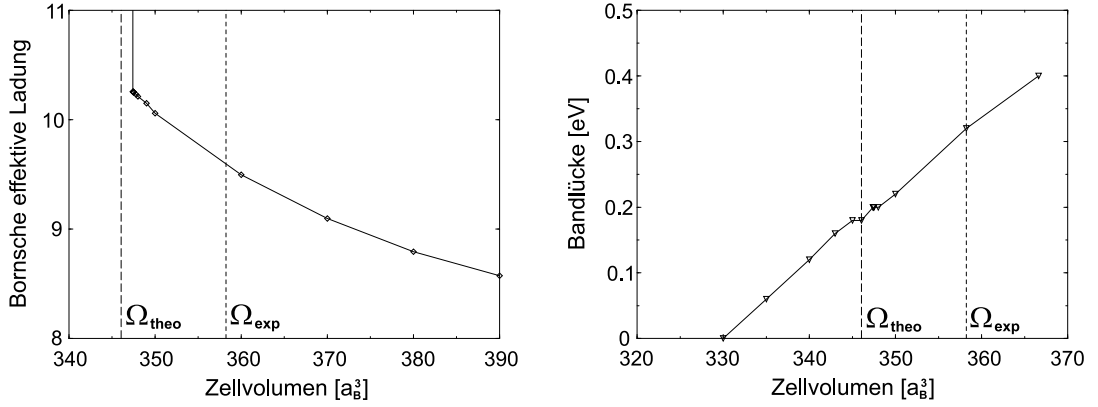


Abbildung 5.11: *Linkes Bild:* Bornsche effektive Ladung von β -GeTe in Abhängigkeit des Volumens der Elementarzelle.
Rechtes Bild: Elektronische Bandlücke in β -GeTe in Abhängigkeit vom Zellvolumen.

der Linearen-Tetraeder-Methode auf 800 Stützstellen, entsprechend einer bewährten sehr hohen Genauigkeit der Rechnung) und aus diesen die Bandlücke berechnet. Abbildung 5.11 zeigt im rechten Teil das Ergebnis. Die Bandlücke nimmt mit kleiner werdendem Zellvolumen ab, im sich als kritisch erweisenden Bereich erkennt man aber nichts, was auf eine sprunghafte Veränderung im Elektronensystem hindeutet.

Zur weiteren Klärung wurden für zwei Volumina $\Omega_1 = 347,45 a_B^3$ und $\Omega_2 = 347,40 a_B^3$ um das kritische Volumen herum die Beiträge der einzelnen \mathbf{k} -Punkte und Elektronenbänder in den Summationen (4.20) und (4.24) für ϵ_∞ und Z^* untersucht. Dabei zeigt sich, dass bei Z^* nur der Betrag des Beitrags des obersten Valenzbandes am Punkt $\mathbf{k} = 0,4167[1\ 1\ 1]$, im Weiteren als $\mathbf{k}_{27/5}$ bezeichnet, bei Ω_2 um mehrere Zehnerpotenzen zunimmt (und zwar im Real- und im Imaginärteil), während die Beträge aller übrigen Beiträge weitestgehend gleich bleiben. Bei ϵ_∞ werden dagegen alle Beiträge um Faktoren 10^7 bis 10^{10} im Betrag größer, der von $\mathbf{k}_{27/5}$ um 10^{22} .

Z^* ist eine Summe aus Beiträgen von Skalarprodukten aus den Funktionen $|\psi_{j\mathbf{k}}^\alpha\rangle$, die im Wesentlichen Matrixelemente des \mathbf{r} -Operators mit den Valenz- und Leitungsbandzuständen im Kohn-Sham-Bild sind, und den durch die Auslenkung einer Gammapunktsmode gestörten Wellenfunktionen $\left| \frac{\partial \varphi_{j\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa}(\mathbf{q}=0)} \right\rangle$, ϵ_∞ ergibt sich aus den Skalarprodukten der $|\psi_{j\mathbf{k}}^\alpha\rangle$ mit den Ableitungen der Wellenfunktionen nach einem elektrischen Feld, $\left| \frac{\partial \varphi_{j\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak},\alpha'}} \right\rangle$. Die Betrachtung dieser Einzelbeiträge ergibt, dass bei den $|\psi_{j\mathbf{k}}^\alpha\rangle$ nur der Betrag des Zustands $\mathbf{k}_{27/5}$ beim Volumen Ω_2 um viele Größenordnungen zunimmt, ebenso bei den Ableitungen der Wellenfunktionen nach den Ionenauslenkungen $\left| \frac{\partial \varphi_{j\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa}(\mathbf{q}=0)} \right\rangle$. Die Beträge der E-Feld-Ableitungen der Wellenfunktionen, $\left| \frac{\partial \varphi_{j\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}_{\text{mak},\alpha'}} \right\rangle$, springen dagegen alle um viele Zehnerpotenzen, die von $\mathbf{k}_{27/5}$

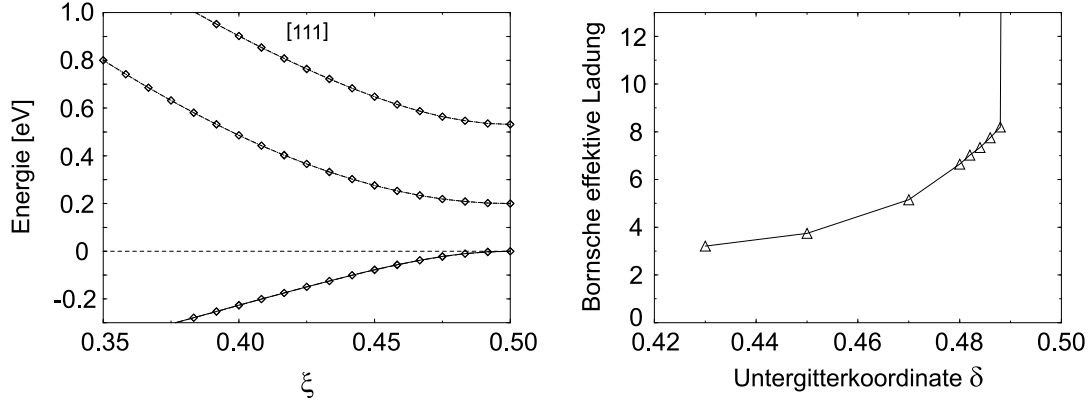


Abbildung 5.12: *Linkes Bild:* Bandstruktur von β -GeTe in der $[111]$ -Richtung nahe des L-Punktes für die Zellvolumina Ω_- und Ω_+ (vgl. den Fließtext).
Rechtes Bild: Bornsche effektive Ladung von β -GeTe in Abhängigkeit von der Untergitterkoordinate δ in der NaCl-Struktur.

auch hier noch deutlich mehr als die restlichen. Diese Ergebnisse sind (der Symmetrie entsprechend) jeweils für alle drei kartesischen Koordinaten und auch die beiden Basisindizes gleich.

Es fällt auf, dass der besonders “kritische” Zustand $\mathbf{k}_{27/5}$ gerade der ist, der am nächsten am Ort der Bandlücke (nahe L) liegt.¹ Deshalb wurde die elektronische Bandstruktur für zwei unmittelbar um das kritische Volumen herum liegende Elementarzellenvolumina, $\Omega_- = 347,41 a_B^3$ und $\Omega_+ = 347,42 a_B^3$, berechnet. Beim ersteren tritt die beschriebene Quasi-Divergenz von Z^* und ϵ_∞ auf, beim letzteren nicht. Das Ergebnis zeigt der linke Teil von Abbildung 5.12. Hier sind das oberste Valenz- und die untersten beiden Leitungsbänder in einem engen Bereich um den L-Punkt herum in starker Vergrößerung für die beiden Volumina Ω_- und Ω_+ dargestellt. Die Punkte sind die berechneten Werte. Die Kurven liegen nahezu exakt aufeinander; die unterschiedliche Darstellung der Linien ist, auch in noch stärkerer Vergrößerung, fast nicht sichtbar.

Insgesamt stößt man hier also auf einen Grundzustand des Elektronensystems, der numerisch extrem sensibel auf Störungen, sowohl durch Ionenauslenkungen am Gammapunkt als auch auf angelegte elektrische Felder, reagiert, ohne aber, etwa in seiner elektronischen Bandstruktur, Unterschiede zu einer nur um einen minimalen Betrag veränderten stabilen Struktur zu zeigen. Betrachtet man zudem noch

¹Die Hochsymmetriepunkte, also auch $0,5[111]$, werden ja bei der Impulsraumsummation ausgeschlossen, vgl. Abschnitt 2.4.

beim relaxierten Zellvolumen beispielsweise das Verhalten der effektiven Ladungen bei Variation der Untergitterkoordinate in der NaCl-Struktur (rechtes Bild in Abbildung 5.12, so ist man verleitet, gerade auch aus dem hier gefundenen Verhalten für $\delta \rightarrow 0,5$ zu schließen, dass sich darin physikalisch Anzeichen auf den Übergang in eine ferroelektrische Phase zeigen; siehe auch die Zusammenhänge zwischen ϵ_∞ und Z^* und der elektronischen Polarisation in Abschnitt 4.4. Dem stehen allerdings die unsinnigen hohen Beträge der Größen und vor allem der negative Wert von ϵ_∞ entgegen. Es handelt sich also um ein Artefakt der Methode, das in der Struktur des Elektronensystems begründet liegen muss, dies aber in einer sehr subtilen Weise, die sich in keiner der berechenbaren Größen im elektronischen Grundzustand unmittelbar zu erkennen gibt.

Das Problem löst sich in völlig unerwarteter Weise auf. Während eine Veränderung des Mixing-Parameters β_{ph} für das Update des gestörten Kohn-Sham-Potentials, welcher auch als Quelle numerischer Schwierigkeiten im Störungszyklus infrage kommt, nichts am Verhalten ändert, trifft das wohl auf den Parameter β_{GS} des Potential-Mixings bei der iterativen Bestimmung des zur Störungsrechnung herangezogenen elektronischen Grundzustandes zu. In allen Rechnungen wurde bisher der Wert $\beta_{\text{GS}} = 0,7$ verwendet; eine Veränderung dieses technischen Parameters sollte auch maximal mit einer Veränderung der Konvergenzgeschwindigkeit einhergehen, keinesfalls aber mit einer Änderung des Ergebnisses für den Grundzustand des Elektronensystems. Hier aber führt die Rechnung mit $\beta_{\text{GS}} = 0,3$ zum Verschwinden der beobachteten Probleme, auch über einen weiten Bereich von Zellvolumina. Dass dies auf einer Nicht-Konvergenz einer der beiden Rechnungen basiert ist ausgeschlossen; auch bei einer sehr starken Verschärfung des ansonsten üblichen Konvergenzkriteriums (der Verringerung der zugelassen Änderung der Koeffizienten des Kohn-Sham-Potentials um acht Zehnerpotenzen) ergibt sich noch dasselbe Bild. Der Vergleich der Grundzustandsenergien der beiden Rechnungen zeigt tatsächlich einen Unterschied, dem Ergebnis von -24.6423 Ryd pro Elementarzelle für $\beta_{\text{GS}} = 0,7$ steht der Wert -24.6431 Ryd für $\beta_{\text{GS}} = 0,3$ gegenüber. Der “stabile” elektronische Grundzustand liegt also bei einer niedrigeren Energie, die Rechnung mit $\beta_{\text{GS}} = 0,7$ läuft in ein anderes, etwas höheres, Minimum, welches das beschriebene instabile Verhalten aufweist. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass es sich hier nicht um unterschiedliche Gitterkonfigurationen handelt (für die Relaxierung der Gitterparameter ist ein solches kritisches Verhalten gegenüber den technischen Details der Rechnung nicht unbekannt). Vielmehr müssen unterschiedliche stationäre Konfigurationen des Elektronensystems in demselben Gitter vorliegen, welche in der Störungsrechnung ein völlig unterschiedliches Verhalten zeigen. Ein solches Phänomen ist in Rechnungen mit der verwendeten Methode bisher nicht bekannt geworden.

Ein Vergleich dieser beiden elektronischen Zustände ergibt auch nur marginale Unterschiede. Abbildung 5.13 zeigt stellvertretend die Bandstruktur in der

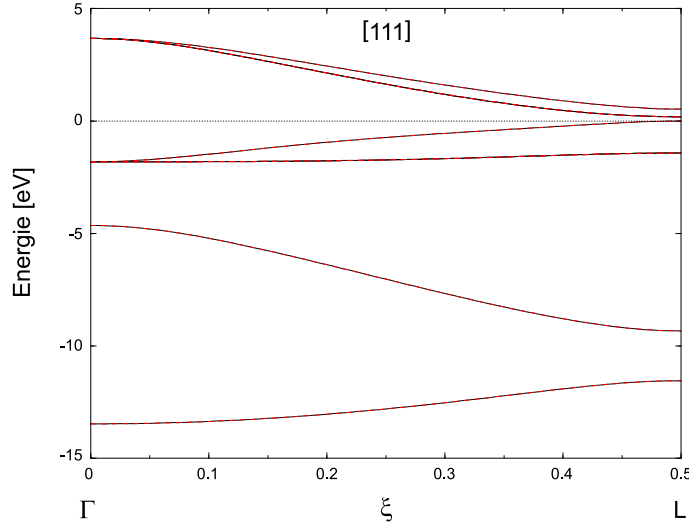


Abbildung 5.13: Elektronische Bandstruktur von β -GeTe in der Γ -L-Richtung für $\beta_{\text{GS}} = 0,3$ (hellere durchgezogene Linien) und $\beta_{\text{GS}} = 0,7$ (gestrichelte Linien).

Γ -L-Richtung, die Ergebnisse für $\beta_{\text{GS}} = 0,3$ sind als durchgezogene Linien, die für $\beta_{\text{GS}} = 0,7$ als gestrichelte Linien dargestellt. Im Bild ist kein Unterschied zu erkennen, die Differenzen der Energien sind überall kleiner als 0,2 % des Absolutwertes.

In Abbildung 5.14 sind die elektronischen Ladungsdichten in der (0 0 1)-Ebene dargestellt, links für die Rechnung mit $\beta_{\text{GS}} = 0,7$, rechts für $\beta_{\text{GS}} = 0,3$, mit den Höhenlinien bei den gleichen Werten in beiden Bildern. Auch in dieser Darstellung ist kein Unterschied sichtbar. Abbildung 5.15 zeigt die Differenz dieser beiden Ladungsdichten, in einer um den Faktor 300 feineren Darstellung. Man sieht, dass in der “instabilen” Konfiguration minimal mehr Ladung in den p -Orbitalen des Ge-Ions sitzt. Eine noch genauere Auflösung zeigt, dass diese Ladung weitgehend gleichmäßig aus dem gesamten Bereich der Te-Ionen abgezogen wird. Diese extrem kleine Ladungsumverteilung muss also als Quelle der numerischen Instabilität des elektronischen Grundzustandes gegenüber den beschriebenen Störungen angesehen werden.

Der Störungszyklus aufsetzend auf der Berechnung des Grundzustandes mit $\beta_{\text{GS}} = 0,3$ konvergiert zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen. Man erhält $Z^* = 10,25$ und $\epsilon_\infty = 103,2$. Das liegt weit von den experimentellen Werten für ϵ_∞ in der α -Struktur entfernt; die einzige weitere bekannte theoretische Arbeit [Zei92] findet aber mit $Z^* = 10,24$ und $\epsilon_\infty = 86,9$ vergleichbare Werte. Bei der Diagonalisierung der resultierenden dynamischen Matrix am Gammapunkt stellt man fest, dass sie nicht positiv semidefinit ist. Die LO-Mode findet man zwar bei der Frequenz 3,09 THz, für die den TO-Moden entsprechenden Zweige erhält man aber negative

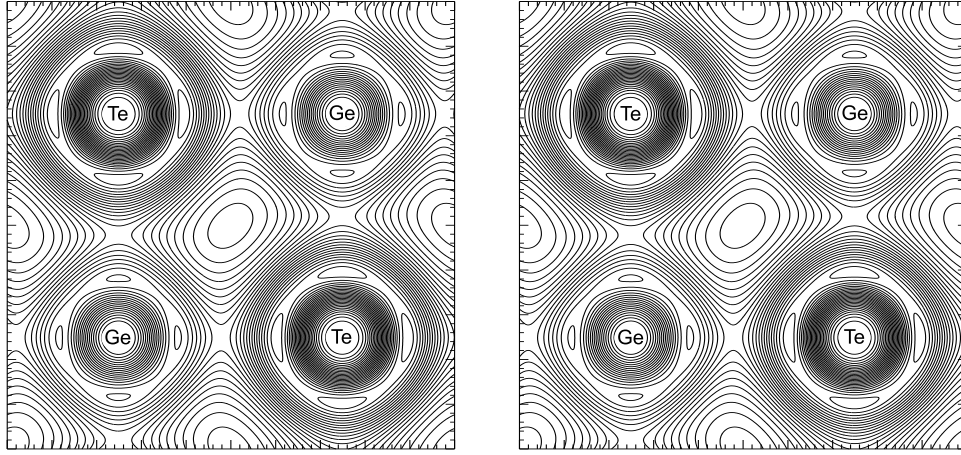


Abbildung 5.14: Elektronische Grundzustandsladungsdichte in der (0 0 1)-Ebene in β -GeTe bei Rechnung mit $\beta_{\text{GS}} = 0,7$ (links) und $\beta_{\text{GS}} = 0,3$ (rechts).

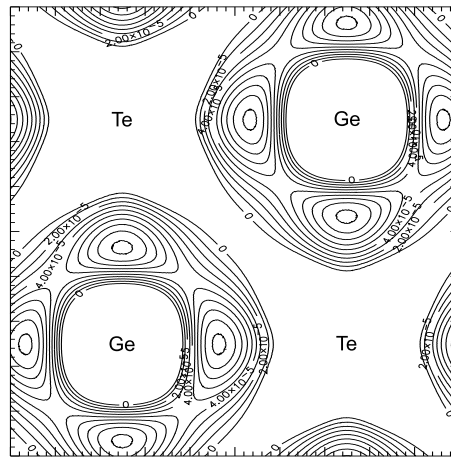


Abbildung 5.15: Differenz der Ladungsdichten aus Abbildung 5.14, in 300fach feinerer Darstellung.

Eigenwerte $\omega^2 = -5,76 \text{ (THz)}^2$. Für alle weiteren Stützstellen des $6 \times 6 \times 6$ -Netzes von \mathbf{q} -Punkten ergeben sich durchgehend positive Eigenwerte, entsprechend stabilen Moden. Damit erhält man also für β -GeTe am Gammapunkt stark instabile TO-Moden, in Übereinstimmung mit der Vorstellung von dem strukturellen Phasenübergang in die α -Phase.

Deswegen, und insbesondere angesichts des festgestellten sehr kritischen Verhaltens des Elektronensystems, jedenfalls in der hier verwendeten Methode, wurde die Untersuchung der Gitterdynamik von β -GeTe mit diesen Mitteln nicht weitergeführt.

Anharmonische Effekte in der Gitterdynamik von SnTe

Die Effekte der anharmonischen Anteile des Kristallpotentials auf die Gitterdynamik sind seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung. Ihre Berechnung ist der Schlüssel zu temperaturabhängigen Effekten im Festkörper, insbesondere auch zu temperaturinduzierten Phasenübergängen. Seit den späten sechziger Jahren wurde in Modellrechnungen unter anderem zu Ferroelektrika, insbesondere den in der Perovskitstruktur ABO_3 vorliegenden, die Temperaturabhängigkeit der weichen Moden und andere Streueigenschaften sowie dielektrische Eigenschaften des Gitters untersucht. Die Theorie ist unter anderem in [Barr74] zusammengestellt. Weitere Darstellungen der Theorie und eine Übersicht über Anwendungsgebiete und Ergebnisse finden sich beispielsweise in [Cow66], [Cow63] und [Cow68]. Referenz [Bru73] zeigt die erfolgreiche Anwendung auf den Perovskit SrTiO_3 . Neuere Modellrechnungen zu Linienverschiebungen und Linienbreiten der Raman-aktiven Moden in Si, Ge und α -Sn findet man in [Men84], zur Gitterdynamik der Übergangsmetalle Titan und Zirkon in [May96].

In den letzten Jahren gelangten durch effiziente Algorithmen und (vor allem) steigende Rechenkapazität sowie die Implementierung des $(2n+1)$ -Theorems in die existierenden Dichtefunktional-Störungscode ([Schm96]) die anharmonischen Kopplungen in einfachen Systemen in die Reichweite von Ab-initio-Methoden. Ergebnisse zu Linienbreiten und -verschiebungen der Gammapunktsmoden in den kovalent gebundenen Gruppe-IV-Halbleitern ([Lan99]), den III-V-Halbleitern ([Deb98, Deb99, Deb00]), zu Grüneisen-Dispersionen und intrinsischen Phonon-Linienbreiten ([Schm99]) liegen vor.

In der Klasse der Soft-Mode-Ferroelektrika sind die IV-VI-Verbindungen mit nur zwei Basisatomen und ihrer hochsymmetrischen NaCl-Struktur die numerisch traktabelsten Systeme für erste Ab-initio-Untersuchungen. In GeTe, das erst bei

sehr hohen Temperaturen in seiner NaCl-Struktur vorliegt, sind stark ausgeprägte anharmonische Effekte zu erwarten, was die Behandlung im Rahmen einer Störungstheorie fragwürdig erscheinen lässt. SnTe dagegen liegt schon bei Temperaturen ab etwa 100 K in der symmetrischen Struktur vor. Wie sich in Kapitel 3 zeigte, sind auch die beim strukturellen Übergang auftretenden Energiedifferenzen hier wesentlich kleiner. Das lässt einen störungstheoretischen Zugang zur Dynamik der weichen Mode möglich erscheinen.

Im folgenden Kapitel sollen der verwendete theoretische Zugang zur Dynamik anharmonischer Phononensysteme, die technischen Zutaten zu seiner Implementierung und die Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Gammapunktsmoden in der (Hochtemperatur-) NaCl-Struktur von SnTe vorgestellt werden. Gewählt wurde hier die Formulierung der Theorie nach COWLEY ([Cow66]); eine alternative Beschreibung findet sich z. B. in [Bil84].

6.1 Theorie der anharmonischen Phonon-Phonon-Wechselwirkung

6.1.1 Der anharmonische Hamiltonoperator

In Abschnitt 4.1 wurde die Entwicklung der Gesamtenergie des Kristalls nach der zweiten Ordnung abgebrochen, das ergibt die Dynamik des Gitters in harmonischer Näherung. Führt man diese Reihe weiter, so entspricht diese Hinzunahme höherer Ordnungen einer Betrachtung von Phonon-Phonon-Wechselwirkungsprozessen in dem folgenden Sinne: Man geht weiterhin davon aus, dass die Terme der harmonischen Näherung die wesentlichen Beiträge sind, man also das Problem nach den harmonischen Lösungen entwickeln kann. Die Beiträge dritter und höherer Ordnungen betrachtet man dann als Störung des harmonischen Systems, die die Unabhängigkeit der einzelnen Lösungen aufhebt, also zu Kopplungen zwischen den (harmonischen) Phononen führt. Dies konnte für Phononensysteme mit nur schwacher Wechselwirkung mit großem Erfolg durchgeführt werden (siehe z. B. Referenz [Deb99] zu anharmonischen Linienverschiebungen in GaAs). Displazive Ferroelektrika gehören zu den Systemen, in denen die anharmonische Wechselwirkung zu größeren Effekten führt, jedoch, anders als beispielsweise in festem Helium, nur in einem kleinen Teil der Brillouinzone. Die Anwendbarkeit des störungstheoretischen Zugangs zu solchen Systemen sollte in dieser Arbeit untersucht werden.

Üblicherweise setzt man die Entwicklung des Kristallpotentials bis zur vierten Ordnung fort. Damit erhält man, wie sich zeigen wird, Temperatureffekte bis zur zweiten Ordnung in der Anharmonizität vollständig; andererseits ist dies auch die definitive Grenze der Reichweite gegenwärtiger Ab-initio-Methoden.

Dann ist der Hamilton-Operator

$$\begin{aligned}
 H &= T + V \\
 &= \left\{ T + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ \kappa\kappa'}} \sum_{\ell\ell'} \Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') u_{\alpha}(\ell\kappa) u_{\alpha'}(\ell'\kappa') \right\} \\
 &\quad + \left\{ \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\alpha\alpha'\alpha'' \\ \kappa\kappa'\kappa''}} \sum_{\ell\ell'\ell''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\ell, \ell', \ell'') u_{\alpha}(\ell\kappa) u_{\alpha'}(\ell'\kappa') u_{\alpha''}(\ell''\kappa'') \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{4!} \sum_{\substack{\alpha\alpha'\alpha''\alpha''' \\ \kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}} \sum_{\ell\ell'\ell''\ell'''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4(\ell, \ell', \ell'', \ell''') u_{\alpha}(\ell\kappa) u_{\alpha'}(\ell'\kappa') u_{\alpha''}(\ell''\kappa'') u_{\alpha'''}(\ell'''\kappa''') \right\} \\
 &\quad + \mathcal{O}(u^5) \\
 &= H_0 + H_A.
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Nun ersetzt man hier die Auslenkungen durch ihre Darstellung in der Basis der harmonischen Eigenlösungen,

$$u_{\alpha}(\ell\kappa) = \sum_{\mathbf{q}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_{\kappa}\omega_{\mathbf{q}j}}} e_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)) B(\mathbf{q}j), \tag{6.2}$$

mit den harmonischen Frequenzen $\omega_{\mathbf{q}j}$, den harmonischen Eigenvektoren¹ $\mathbf{e}(\mathbf{q}j)$ und den harmonischen Phonon-Feldoperatoren $B(\mathbf{q}j)$. N ist die Anzahl der Elementarzellen in der Born-von-Kármán-Überstruktur im direkten Raum. Die Phonon-Feldoperatoren können mit den Phonon-Erzeugungs- und -Vernichtungs-Operatoren als $B(\mathbf{q}j) = b(\mathbf{q}j) + b^{\dagger}(-\mathbf{q}j)$ dargestellt werden. Ihr mit dem harmonischen Hamiltonian gebildeter Erwartungswert hängt von der Temperatur T ab, man erhält

$$\langle B(\mathbf{q}j)B^{\dagger}(\mathbf{q}j) \rangle_0 = 2n(\mathbf{q}j) + 1 \quad \text{mit} \quad n(\mathbf{q}j) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}j}}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}. \tag{6.3}$$

Bricht man nun die Entwicklung (6.1) nach der vierten Ordnung ab und setzt (6.2) in die Terme von H_A ein, so erhält man die Darstellung von H_A in der Basis der Phonon-Normalkoordinaten:

¹Hier wird die D-Konvention verwendet: In den Phasenfaktoren treten nur die Orte der Gitterzellen, $\mathbf{R}(\ell)$, auf, nicht die Basispositionen $\boldsymbol{\tau}_{\kappa}$.

$$\begin{aligned}
H_A = & \sum_{\substack{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}'' \\ j j' j''}} V_3 \begin{pmatrix} \mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}'' \\ j j' j'' \end{pmatrix} B(\mathbf{q}j)B(\mathbf{q}'j')B(\mathbf{q}''j'') \\
& + \sum_{\substack{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}'' \mathbf{q}''' \\ j j' j'' j'''}} V_4 \begin{pmatrix} \mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}'' \mathbf{q}''' \\ j j' j'' j''' \end{pmatrix} B(\mathbf{q}j)B(\mathbf{q}'j')B(\mathbf{q}''j'')B(\mathbf{q}'''j'''). \quad (6.4)
\end{aligned}$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind jetzt die anharmonischen Phonon-Kopplungskoeffizienten dritter und vierter Ordnung, V_3 bzw. V_4 . Die Koeffizienten dritter Ordnung haben beispielsweise die explizite Form²

$$\begin{aligned}
V_3 \begin{pmatrix} \mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}'' \\ j j' j'' \end{pmatrix} = & \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\alpha\alpha'\alpha'' \\ \kappa\kappa'\kappa''}} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8NM_\kappa M_{\kappa'} M_{\kappa''} \omega_{\mathbf{q}j} \omega_{\mathbf{q}'j'} \omega_{\mathbf{q}''j''}}} \\
& \times e_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}j) e_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}'j') e_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q}''j'') \\
& \times \frac{1}{N} \sum_{\ell\ell'\ell''} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}^3(\ell, \ell', \ell'') \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)) \\
& \times \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}(\ell')) \exp(i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}(\ell'')). \quad (6.5)
\end{aligned}$$

Die hier notierten Ortsraum-Kraftkonstanten dritter Ordnung, Φ^3 , sind die dritten Ableitungen der Gesamtenergie nach drei Ionenauslenkungen, analog zu Gleichung (4.2). Die letzten beiden Zeilen in diesem Ausdruck entsprechen, bis auf die Massenfaktoren, dem Ausdruck (4.7) für die harmonische dynamische Matrix; diese Ortsraumsumationen über die Kraftkonstanten und die zugehörigen Phasenfaktoren bezüglich \mathbf{q} , \mathbf{q}' und \mathbf{q}'' sind die dynamischen Tensoren dritter Ordnung und werden im Folgenden mit $D_{\alpha\alpha'\alpha''}^3(\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}'')$ bezeichnet:

$$\begin{aligned}
D_{\alpha\alpha'\alpha''}^3(\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}'') = & \frac{1}{N} \sum_{\ell\ell'\ell''} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}^3(\ell, \ell', \ell'') \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}(\ell')) \\
& \times \exp(i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}(\ell'')). \quad (6.6)
\end{aligned}$$

Die Invarianz der Ortsraum-Kraftkonstanten gegenüber Translationen des Bravaisgitters reduziert diese Dreifachsumme unter Verwendung der Relation $\sum_{\ell} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)) = N \cdot \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{G}}$ auf die Doppelsumme

²Eine andere Konvention zieht einen Faktor \hbar vor die Summen in Gleichung (6.4); die hier angegebene entspricht der unter anderem in Referenz [Cow66] verwendeten.

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}'') = \delta_{(\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'')\mathbf{G}} \sum_{\ell'\ell''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(0, \ell', \ell'') \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}(\ell')) \exp(i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}(\ell'')).$$

Die Einführung dieser Delta-Funktion liefert später die Quasi-Impulserhaltung bei Mehrphononenprozessen.

In dieser Notation ist die dynamische Matrix

$$D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}) \mathbf{q}). \quad (6.7)$$

Für die Koeffizienten vierter Ordnung hat man zu (6.5) und (6.6) äquivalente Ausdrücke. Zusammenfassend lassen sich also die Phonon-Kopplungskoeffizienten dritter und vierter Ordnung schreiben als

$$V_3 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ j & j' & j'' \end{matrix} \right) = \frac{1}{3!} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8N\omega_{\mathbf{q}j}\omega_{\mathbf{q}'j'}\omega_{\mathbf{q}''j''}}} \times \sum_{\substack{\alpha\alpha'\alpha'' \\ \kappa\kappa'\kappa''}} D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}'') \frac{e_{\kappa}^{\alpha}(\mathbf{q}j)}{\sqrt{M_\kappa}} \frac{e_{\kappa'}^{\alpha'}(\mathbf{q}'j')}{\sqrt{M_{\kappa'}}} \frac{e_{\kappa''}^{\alpha''}(\mathbf{q}''j'')}{\sqrt{M_{\kappa''}}}, \quad (6.8)$$

$$V_4 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' & \mathbf{q}''' \\ j & j' & j'' & j''' \end{matrix} \right) = \frac{1}{4!} \sqrt{\frac{\hbar^4}{16N^2\omega_{\mathbf{q}j}\omega_{\mathbf{q}'j'}\omega_{\mathbf{q}''j''}\omega_{\mathbf{q}'''j'''}}} \times \sum_{\substack{\alpha\alpha'\alpha''\alpha''' \\ \kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}} D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4(\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''\mathbf{q}''') \times \frac{e_{\kappa}^{\alpha}(\mathbf{q}j)}{\sqrt{M_\kappa}} \frac{e_{\kappa'}^{\alpha'}(\mathbf{q}'j')}{\sqrt{M_{\kappa'}}} \frac{e_{\kappa''}^{\alpha''}(\mathbf{q}''j'')}{\sqrt{M_{\kappa''}}} \frac{e_{\kappa'''}^{\alpha'''}(\mathbf{q}'''j''')}{\sqrt{M_{\kappa'''}}}. \quad (6.9)$$

Das Kernproblem, zu dessen Lösung in frühen Arbeiten Modellpotentiale herangezogen wurden, ist die Bestimmung der dynamischen Tensoren dritter und vierter Ordnung. Ihre Ab-initio-Berechnung wird in den folgenden Abschnitten 6.2 und 6.3 beschrieben. Zunächst jedoch soll eine näherungsweise Lösung für die Ein-Phonon-Green-Funktion für den anharmonischen Hamiltonoperator entwickelt werden.

6.1.2 Die Ein-Phonon-Green-Funktion

Die thermodynamische Ein-Phonon-Green-Funktion ist definiert als

$$G(\mathbf{q}j \mathbf{q}'j', t) = \langle \mathcal{T} B(\mathbf{q}j, t) B^\dagger(\mathbf{q}'j', 0) \rangle. \quad (6.10)$$

Dies ist im Heisenberg-Bild notiert: Die Operatoren $B(\mathbf{q}j, t)$ tragen die Zeitabhängigkeit. Der Zeitordnungsoperator \mathcal{T} ordnet die Operatoren nach ihrem Zeitargument von links nach rechts in absteigender Reihenfolge:

$$\mathcal{T} O_1(t_1) O_2(t_2) = \begin{cases} O_1(t_1) O_2(t_2) & (t_1 > t_2), \\ O_2(t_2) O_1(t_1) & (t_1 < t_2). \end{cases}$$

Wegen der Translationsinvarianz des Kristalls gilt Impulserhaltung: $G(\mathbf{q}j \mathbf{q}'j', t)$ ist ungleich null nur für $\mathbf{q} = \mathbf{q}'$. Schreibt man den Erwartungswert und die Zeitabhängigkeit der Heisenberg-Operatoren aus, so hat man

$$G(\mathbf{q}j \mathbf{q}'j', t) = \frac{1}{Z} \text{tr} \left\{ \exp(-\beta H) \mathcal{T} \left[\exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right) B(\mathbf{q}j) \exp\left(\frac{-iHt}{\hbar}\right) B^\dagger(\mathbf{q}'j') \right] \right\}. \quad (6.11)$$

Hier ist $Z = \text{tr} \{ \exp(-\beta H) \}$ die Zustandssumme, und $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Um die Temperatur- und die Zeitabhängigkeit in dieselbe Form zu bringen, notiert man die Zeit als imaginäre Zeit $\tau = it$; der Zeitordnungsoperator \mathcal{T} wirkt dann auf den Imaginärteil der Zeitargumente, ebenso wie im Folgenden die Relationen $<$ und $>$ für τ .

Damit wird

$$G(\mathbf{q}j \mathbf{q}'j', \tau) = \begin{cases} \frac{1}{Z} \text{tr} \left\{ \exp\left(-\beta H + \frac{1}{\hbar} H \tau\right) B(\mathbf{q}j) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} H \tau\right) B^\dagger(\mathbf{q}'j') \right\} & (\tau > 0), \\ \frac{1}{Z} \text{tr} \left\{ \exp(-\beta H) B^\dagger(\mathbf{q}'j') \exp\left(\frac{1}{\hbar} H \tau\right) B(\mathbf{q}j) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} H \tau\right) \right\} & (\tau < 0). \end{cases} \quad (6.12)$$

An dieser Darstellung liest man unter Verwendung der zyklischen Vertauschbarkeit unter der Spur leicht ab, dass für jedes τ mit $-\beta\hbar < \tau < 0$ (dann ist $\tau + \beta\hbar > 0$) die Beziehung

$$G(\mathbf{q}j j', \tau + \beta\hbar) = G(\mathbf{q}j j', \tau)$$

erfüllt ist; die thermodynamische Ein-Phonon-Green-Funktion ist also im Bereich $-\beta\hbar < \tau < \beta\hbar$ der komplexen Ebene periodisch in Richtung der imaginären Achse, mit der Periode $\beta\hbar$. Damit kann die periodische Fortsetzung von diesem Streifen auf ganz \mathbb{C} in eine Fourierreihe entwickelt werden:

$$G(\mathbf{q}j j', \tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} G(\mathbf{q}j j', i\omega_n) \exp(i\omega_n \tau), \quad (6.13)$$

mit $\omega_n = \frac{2\pi}{\beta\hbar} n$ ($n \in \mathbb{Z}$) und

$$G(\mathbf{q}j j', i\omega_n) = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau G(\mathbf{q}j j', \tau) \exp(-i\omega_n \tau). \quad (6.14)$$

Diese Ein-Phonon-Green-Funktion im Frequenzraum ist zunächst nur für die diskreten Werte $z = i\omega_n$ auf der imaginären Achse definiert. Für diese Punkte kann sie auch mithilfe der Spektralfunktion $\rho(\mathbf{q}j j', \omega)$, die die Fouriertransformierte der Zeit-Korrelations-Funktion $\langle B(\mathbf{q}j, t) B^\dagger(\mathbf{q}j', 0) \rangle$ ist,

$$\langle B(\mathbf{q}j, t) B^\dagger(\mathbf{q}j', 0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho(\mathbf{q}j j', \omega) \exp(-i\omega t),$$

geschrieben werden als (vgl. [Barr74])

$$G(\mathbf{q}j j', i\omega_n) = \frac{1}{\beta\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho(\mathbf{q}j j', \omega) \frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}{\omega - i\omega_n}.$$

Mithilfe dieses Ausdrucks kann sie analytisch zu einer bis auf die reelle Achse auf ganz \mathbb{C} definierten Funktion $G(\mathbf{q}j j', z)$ fortgesetzt werden. Das Verhalten dieser Fortsetzung in der Umgebung der reellen Achse, $z = \Omega \pm i\varepsilon$, kann durch die Beziehung

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{\omega - \Omega \mp i\varepsilon} \right) = \left(\frac{1}{\omega - \Omega} \right)_P \pm i\pi\delta(\omega - \Omega)$$

beschrieben werden. $(\frac{1}{x})_{\text{P}}$ bezeichnet dabei den Hauptwert der komplexen Funktion.

Es lässt sich zeigen ([Cow63]), dass die thermodynamische Ein-Phonon-Green-Funktion an den (abzählbar unendlich vielen) Punkten $i\omega_n$ mit der Fouriertransformierten der entsprechenden retardierten Green-Funktion,

$$G_{\text{R}}(\mathbf{q}jj', t) = \theta(t) \langle [B(\mathbf{q}j, t), B^\dagger(\mathbf{q}j', 0)] \rangle,$$

übereinstimmt. Diese ist in der unteren komplexen Halbebene definiert; hier gilt also $G(\mathbf{q}jj', z) = G_{\text{R}}(\mathbf{q}jj', z)$ ($\text{Im}(z) < 0$). Damit sind also insbesondere die auf oder nahe der reellen Achse liegenden Pole der thermodynamischen Green-Funktion auch die der retardierten Green-Funktion und beschreiben so die Anregungen des Systems.

Für ein harmonisches System kann (6.14) leicht analytisch ausgewertet werden. Hier wird der Erwartungswert für $j \neq j'$ null (die Moden sind voneinander unabhängig). Unter Verwendung des Ergebnisses (6.3) für die Besetzungszahlen erhält man die harmonische Ein-Phonon-Green-Funktion

$$g(\mathbf{q}j, i\omega_n) = \frac{1}{\beta\hbar} \left(\frac{1}{\omega_{\mathbf{q}j} + i\omega_n} + \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}j} - i\omega_n} \right) = \frac{1}{\beta\hbar} \frac{2\omega_{\mathbf{q}j}}{\omega_{\mathbf{q}j}^2 + \omega_n^2}. \quad (6.15)$$

Hier sieht man auch gut, wie der gewählte Formalismus die Behandlung der Temperaturabhängigkeit vereinfacht. Die Temperatur taucht in diesem Ausdruck nur noch in dem Faktor $\frac{1}{\beta\hbar}$ und indirekt in den Positionen der ω_n auf. Diese Green-Funktion hat Pole für $i\omega_n = \pm\omega_{\mathbf{q}j}$. Im anharmonischen Fall, in dem sich eine Linienverschiebung Δ und eine endliche Linienbreite Γ ergibt, wird man die Pole der analytischen Fortsetzung der Ein-Phonon-Green-Funktion im Frequenzraum bei $z = \pm(\omega_{\mathbf{q}j} + \Delta - i\Gamma)$ erwarten.

6.1.3 Störungsrechnung für die Ein-Phonon-Green-Funktion

Die Ein-Phonon-Green-Funktion $G(\mathbf{q}jj', \tau)$ für den allgemeinen Hamiltonian

$$H = H_0 + H_{\text{A}},$$

mit der Darstellung des anharmonischen Teils H_{A} in der Basis der Normalkoordinaten (Gleichung (6.4)),

$$H_A = \sum_{k=3}^{\infty} \sum_{\substack{\mathbf{q}^{(1)} \dots \mathbf{q}^{(k)} \\ j^{(1)} \dots j^{(k)}}} V_k \left(\begin{matrix} \mathbf{q}^{(1)} & \dots & \mathbf{q}^{(k)} \\ j^{(1)} & \dots & j^{(k)} \end{matrix} \right) B(\mathbf{q}^{(1)} j^{(1)}) \dots B(\mathbf{q}^{(k)} j^{(k)}), \quad (6.16)$$

soll mithilfe einer Störungsrechnung aus den harmonischen Green-Funktionen entwickelt werden (dieser Zugang ist auch als MATSUBARA-Methode bekannt).

Dazu geht man über in die Wechselwirkungsdarstellung, in der die Operatoren $\tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau)$ nur die aus dem harmonischen Teil des Hamiltonoperators resultierende Zeitabhängigkeit tragen:

$$\tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau) = \exp\left(\frac{1}{\hbar} H_0 \tau\right) B(\mathbf{q}j) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} H_0 \tau\right). \quad (6.17)$$

Der erste Schritt zur Lösung des Problems ist es nun, vom vollen Zeitentwicklungsoperator den harmonischen Teil abzuspalten:

$$\exp\left(-\frac{1}{\hbar} H \tau\right) =: \exp\left(-\frac{1}{\hbar} H_0 \tau\right) S(\tau, 0). \quad (6.18)$$

$S(\tau, 0)$ ist damit das Analogon zum Dirac-Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild. Differenziert man diese Gleichung nach τ , so erhält man als Bestimmungsgleichung für $S(\tau, 0)$:

$$-\frac{1}{\hbar} \tilde{H}_A(\tau) S(\tau, 0) = \frac{d}{d\tau} S(\tau, 0). \quad (6.19)$$

Mit der Randbedingung $S(0, 0) = \mathbf{1}$ kann (6.19) iterativ gelöst werden. Das Ergebnis lautet

$$S(\tau, 0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^n \int_0^{\tau} d\tau_1 \dots \int_0^{\tau} d\tau_n \mathcal{T} \left[\tilde{H}_A(\tau_1) \dots \tilde{H}_A(\tau_n) \right]. \quad (6.20)$$

Dieser Operator S ist nicht unitär (vgl. [Nol97] oder andere gängige Lehrbücher). Die Definition lässt sich zwanglos auf zwei Zeitargumente zu $S(\tau_1, \tau_2)$ erweitern. Dann hat man für drei Zeiten $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ die Eigenschaft

$$S(\tau_1, \tau_2) S(\tau_2, \tau_3) = S(\tau_1, \tau_3). \quad (6.21)$$

Mit der Definition (6.18) kann die Ein-Phonon-Green-Funktion (6.12) umgeschrieben werden zu

$$G(\mathbf{q}j j', \tau) = \begin{cases} \frac{1}{Z} \text{tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) S(\beta \hbar, \tau) \tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau) S(\tau, 0) \tilde{B}^\dagger(\mathbf{q}j', 0) \right\} & (\tau > 0), \\ \frac{1}{Z} \text{tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) S(\beta \hbar, 0) \tilde{B}^\dagger(\mathbf{q}j', 0) S(0, \tau) \tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau) S(\tau, 0) \right\} & (\tau < 0). \end{cases} \quad (6.22)$$

Mithilfe der Transitivität (6.21) und dem Zeitordnungsoperator \mathcal{T} kann dieser Ausdruck zu

$$G(\mathbf{q}j j', \tau) = \frac{1}{Z} \text{tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \mathcal{T} \left[\tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau) \tilde{B}^\dagger(\mathbf{q}j', 0) S(\beta \hbar, 0) \right] \right\} \quad (6.23)$$

zusammengefasst werden.

Mit den Gleichungen (6.16), (6.20) und (6.23) lässt sich nun die volle Ein-Phonon-Green-Funktion in eine Form bringen, in der neben den der harmonischen Zeitentwicklung folgenden Operatoren $\tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau)$ und den Phonon-Kopplungskoeffizienten $V_k \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q}^{(1)} & \dots & \mathbf{q}^{(k)} \\ j^{(1)} & \dots & j^{(k)} \end{smallmatrix} \right)$ nur noch Summationen, τ_i -Integrationen, konstante Faktoren und die Bildung des harmonischen thermischen Mittelwertes $\langle \dots \rangle_0 \sim \text{tr} \{ \exp(-\beta H_0) \dots \}$ auftreten.³ Die folgende Zusammenstellung soll dies verdeutlichen:

$$\begin{aligned} \underline{G(\mathbf{q}j j', \tau)} &= \frac{1}{Z} \text{tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \mathcal{T} \left[\underline{\tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau)} \underline{\tilde{B}^\dagger(\mathbf{q}j', 0)} \underbrace{S(\beta \hbar, 0)} \right] \right\}, \\ \underbrace{S(\beta \hbar, 0)} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^n \int_0^{\beta \hbar} d\tau_1 \dots \int_0^{\beta \hbar} d\tau_n \mathcal{T} \left[\underbrace{\tilde{H}_A(\tau_1)} \dots \underbrace{\tilde{H}_A(\tau_n)} \right], \\ \underbrace{\tilde{H}_A(\tau_i)} &= \sum_{k_i=3}^{\infty} \sum_{\substack{\mathbf{q}^{(1)} \dots \mathbf{q}^{(k_i)} \\ j^{(1)} \dots j^{(k_i)}}} V_{k_i}^{(\tau_i)} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q}^{(1)} & \dots & \mathbf{q}^{(k_i)} \\ j^{(1)} & \dots & j^{(k_i)} \end{smallmatrix} \right) \underline{\tilde{B}(\mathbf{q}^{(1)} j^{(1)}, \tau_i)} \dots \underline{\tilde{B}(\mathbf{q}^{(k_i)} j^{(k_i)}, \tau_i)}. \end{aligned}$$

Hier ist in der dritten Gleichung an den Kopplungskoeffizienten V_k als oberer Index (τ_i) notiert; das soll anzeigen, aus der Entwicklung welches \tilde{H}_A dieser Koeffizient stammt.

³Zur Zustandssumme siehe weiter unten.

Die auftretenden Summanden in dieser Entwicklung für $G(\mathbf{q}j j', \tau)$ sind, bis auf den Vorfaktor $\frac{1}{n!} \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^2$, alle von der Gestalt

$$\begin{aligned}
 & V_{k_1}^{(\tau_1)} \left(\mathbf{q}^{(1)} \dots \mathbf{q}^{(k_1)} \right) \dots V_{k_n}^{(\tau_n)} \left(\mathbf{q}^{(1)} \dots \mathbf{q}^{(k_n)} \right) \\
 & \times \frac{1}{Z} \int_0^{\beta\hbar} d\tau_1 \dots \int_0^{\beta\hbar} d\tau_n \operatorname{tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \mathcal{T} \left[\tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau) \tilde{B}^\dagger(\mathbf{q}j', 0) \right. \right. \\
 & \left. \left. \times \tilde{B}(\mathbf{q}^{(1)}j^{(1)}, \tau_1) \dots \tilde{B}(\mathbf{q}^{(k_1)}j^{(k_1)}, \tau_1) \dots \dots \tilde{B}(\mathbf{q}^{(k_n)}j^{(k_n)}, \tau_n) \right] \right\}.
 \end{aligned} \tag{6.24}$$

Die Summationen gehen dabei über die Ordnungen n der Entwicklung von $S(\beta\hbar, 0)$, die Indizes k_i der Entwicklungen der anharmonischen Hamiltonoperatoren $\tilde{H}_A(\tau_i)$ (die einzelnen Faktoren \tilde{H}_A werden durch die Zeitargumente τ_i unterschieden) und die Phononenindizes $\mathbf{q}^{(m_i)}j^{(m_i)}$ ($m_i = 1, \dots, k_i$).

Die Zustandssumme Z lässt sich analog zerlegen in ein Produkt aus dem harmonischen Ausdruck Z_0 und eine Störungsreihe. Letztere wird weiter unten betrachtet. Davon abgesehen hat man unter der Spur nur noch Operatoren, deren Zeitabhängigkeit die aus dem harmonischen Hamiltonian ist. Somit hat man harmonische thermische Mittelwerte der Form

$$X_\mu = \left\langle \mathcal{T} \left[\tilde{B}(\mathbf{q}_1 j_1, \tau_1) \dots \tilde{B}(\mathbf{q}_\mu j_\mu, \tau_\mu) \right] \right\rangle_0 \tag{6.25}$$

zu betrachten. Hierfür lässt sich ein Paarungstheorem formulieren (vgl. Abschnitt 3.4. in [Barr74]): Dieser thermische Mittelwert verschwindet nur dann nicht, wenn $\mu = 2\nu$ gerade ist. Dann zerfällt er in eine Summe aus Produkten der Form

$$\begin{aligned}
 X_{2\nu}^{(i)} &= \left\langle \mathcal{T} \left[\tilde{B}(\mathbf{q}_1 j_1, \tau_1) \tilde{B}(\mathbf{q}_2 j_2, \tau_2) \right] \right\rangle_0 \left\langle \mathcal{T} \left[\tilde{B}(\mathbf{q}_3 j_3, \tau_3) \tilde{B}(\mathbf{q}_4 j_4, \tau_4) \right] \right\rangle_0 \\
 &\dots \left\langle \mathcal{T} \left[\tilde{B}(\mathbf{q}_{(2\nu-1)} j_{(2\nu-1)}, \tau_{(2\nu-1)}) \tilde{B}(\mathbf{q}_{(2\nu)} j_{(2\nu)}, \tau_{(2\nu)}) \right] \right\rangle_0,
 \end{aligned} \tag{6.26}$$

wobei in den einzelnen Summanden alle möglichen Paarungen der Indizes auftreten.⁴ Diese Summanden werden nur dann nicht null, wenn die Phononenmoden $(\mathbf{q}_k j_k)$ alle

⁴Hier können durchaus mehrere gleiche Zeitargumente auftreten. Die hier verwendeten, unten notierten Indizes stehen nur symbolisch für die wirklichen, an $\mathbf{q}j$ oben notierten.

in Paaren $\{(\mathbf{q}_k j_k), (-\mathbf{q}_k j_k)\}$ vorkommen (dies trifft dann auch für die Argumente der Phonon-Kopplungskoeffizienten V in (6.24) zu). Für diesen Fall erhält man mit $B(-\mathbf{q}j) = B^\dagger(\mathbf{q}j)$ für jeden der Faktoren die zugehörige harmonische Ein-Phonon-Green-Funktion,

$$\left\langle \mathcal{T} \left[\tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau_{i_1}) \tilde{B}(-\mathbf{q}j, \tau_{i_2}) \right] \right\rangle_0 = g(\mathbf{q}j, \tau_{i_1} - \tau_{i_2}).$$

Diese harmonischen Phonon-Propagatoren “verbinden” die zu verschiedenen τ_i gehörigen Kopplungskoeffizienten $V_{k_i}^{(\tau_i)}$ (in dem Sinne, dass die $\tilde{B}(\mathbf{q}^{(m_i)} j^{(m_i)}, \tau_i)$, welche die $g(\mathbf{q}j, \tau_{i_1} - \tau_{i_2})$ ergeben, ebenso wie die $V_{k_i}^{(\tau_i)}$ aus der Entwicklung des anharmonischen Hamiltonians $\tilde{H}_A(\tau_i)$ am Punkt τ_i stammen, und die $(\mathbf{q}j)$ in $g(\mathbf{q}j, \tau_{i_1} - \tau_{i_2})$ denen in den Kopplungsparametern $V_{k_{i_1}}^{(\tau_{i_1})}$ und $V_{k_{i_2}}^{(\tau_{i_2})}$ entsprechen). Ersetzt man die $g(\mathbf{q}j, \tau_{i_1} - \tau_{i_2})$ durch ihre Fourierentwicklungen,

$$g(\mathbf{q}j, \tau_{i_1} - \tau_{i_2}) = \sum_{n_k=-\infty}^{\infty} g(\mathbf{q}j, i\omega_{n_k}) \exp(i\omega_{n_k}(\tau_{i_1} - \tau_{i_2})), \quad (6.27)$$

so erhält man in den einzelnen Termen der Störentwicklung τ_i -Integrale der Form

$$\int_0^{\beta\hbar} d\tau_i \exp\left(i\left(\sum_{n_{k_i}} \omega_{n_{k_i}}\right)\tau_i\right) = \beta\hbar \cdot \delta\left[\left(\sum_{n_{k_i}} \omega_{n_{k_i}}\right), 0\right]. \quad (6.28)$$

Die $\omega_{n_{k_i}}$ tragen positives oder negatives Vorzeichen, je nachdem, ob das zugehörige τ_i in (6.27) als linkes oder rechtes Zeitargument auftritt. Dies ist als die Bedingung der Energieerhaltung an jedem Punkt τ_i aufzufassen.

Somit verbleiben Summationen über

- n (entsprechend der Anzahl der Punkte τ_i und gleichzeitig der Anzahl der auftretenden Kopplungskoeffizienten V),
- die k_i , welche die Ordnungen der $V^{(\tau_i)}$ zu den einzelnen τ_i repräsentieren,
- die Indizes $(\mathbf{q}j)$ der auftretenden harmonischen Phonon-Propagatoren (welche der oben angegebenen Paarungsbedingung genügen müssen) und
- die Frequenzen der an den einzelnen Punkten k_i auftretenden Fourierkomponenten der harmonischen Phonon-Propagatoren (die der Energieerhaltung genügen müssen)

von Ausdrücken, in denen nur noch die Kopplungskoeffizienten $V_{k_i}^{(\tau_i)} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q}^{(1)} & \dots & \mathbf{q}^{(k_i)} \\ j^{(1)} & \dots & j^{(k_i)} \end{smallmatrix} \right)$ und die Fourierkomponenten der harmonischen Phonon-Propagatoren $g(\mathbf{q}j, i\omega_{n_k})$ auftreten. Hierbei müssen die Indizes der Phononenmoden denen der Kopplungskoeffizienten dadurch entsprechen, dass für jedes $g(\mathbf{q}j, i\omega_{n_k})$ der Phononenindex $(\mathbf{q}j)$ ebenso wie $(-\mathbf{q}j)$ als Eintrag in den V auftreten muss. Ebenso muss der Propagator derjenigen Phononenmode $(\mathbf{q}_0 j_0)$ bzw. $(-\mathbf{q}_0 j'_0)$, deren Green-Funktion berechnet wird, auftreten.

Mit diesen Regeln können die einzelnen Summanden gut in Form von Diagrammen dargestellt werden. Nach links läuft dabei die Zeitkoordinate τ . Die Kopplungskoeffizienten $V_{k_i}^{(\tau_i)}$ werden als Knoten (Vertizes) bei τ_i dargestellt, die $g(\mathbf{q}j, i\omega_{n_k})$ als Linien, die diese Knoten verbinden. Dabei münden in einen Knoten $V_{k_i}^{(\tau_i)}$ k_i Phononenlinien. Von rechts läuft die Linie zu $(-\mathbf{q}_0 j'_0)$ ein, nach links die zu $(\mathbf{q}_0 j_0)$ aus.

In Abbildung 6.1 sind mehrere mögliche Typen solcher Diagramme dargestellt.

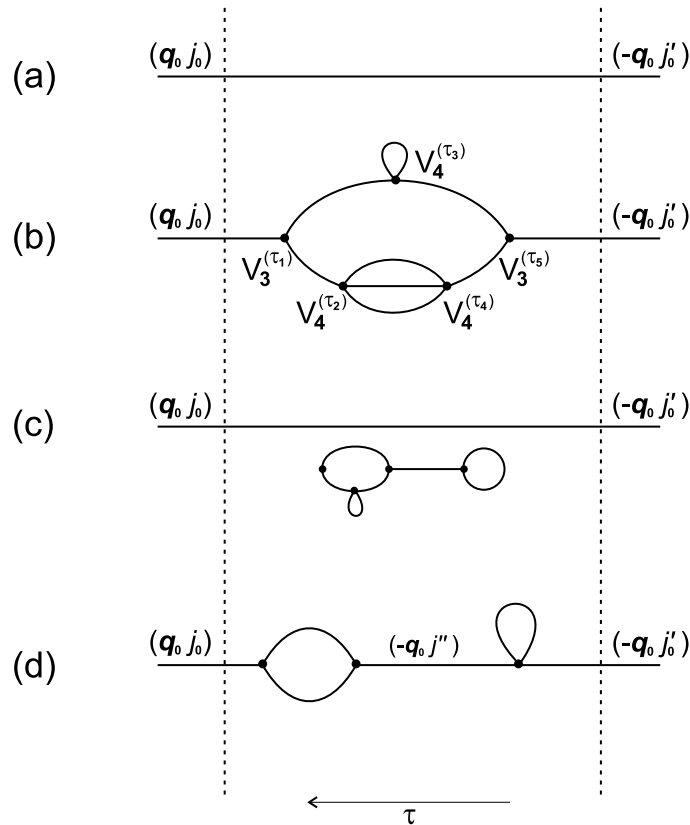


Abbildung 6.1: Beispiele für die diagrammatische Darstellung der verschiedenen Klassen von Summanden zur anharmonischen Ein-Phonon-Green-Funktion.

Beispiel (a) stellt den einfachsten Fall dar, die harmonische Ausbreitung eines Phonons. Hierbei muss gelten $j_0 = j'_0$.

Diagramm (b) zeigt ein Bild für einen sehr allgemeinen Fall; hier sind auch die Koeffizienten mit ihren Ordnungen und die Zeitpunkte τ_i bezeichnet. Aufgrund der Impulserhaltung an jedem Vertex kann man erkennen, dass das auslaufende Phonon denselben Impuls \mathbf{q}_0 haben muss wie das einlaufende, jedoch im Allgemeinen nicht notwendig den gleichen Zweigindex j . Permutiert man hier die Punkte τ_i , so erhält man alle untereinander topologisch äquivalenten Diagramme. Dies ist auf $n!$ Weisen möglich. Damit verschwindet der Vorfaktor $\frac{1}{n!}$, wenn man nur über topologisch verschiedene Diagramme summiert.

Das Bild (c) ist ein Beispiel für ein nicht zusammenhängendes Diagramm. Die Beiträge solcher Diagramme zerfallen jeweils in das Produkt ihrer zusammenhängenden Teile. Dabei treten nur in einem Teil die externen Linien zu $(\mathbf{q}_0 j_0)$ und $(-\mathbf{q}_0 j'_0)$ auf. Die restlichen Faktoren entsprechen genau denen, die in der Störungsentwicklung der Zustandssumme Z auftreten: Mit (6.18) lässt sich die Zustandssumme schreiben als

$$Z = \text{tr} \{ \exp(-\beta H) \} = \text{tr} \{ \exp(-\beta H_0) S(\beta \hbar, 0) \} = Z_0 \langle S(\beta \hbar, 0) \rangle_0. \quad (6.29)$$

Das entspricht dem Ausdruck (6.23) für die anharmonische Green-Funktion. Der beschriebene Formalismus kann hierauf in analoger Weise angewendet werden. Der einzige Unterschied ist, dass in der Störungsentwicklung für Z die Operatoren $\tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau)$ und $\tilde{B}^\dagger(\mathbf{q}j', 0)$ nicht auftreten. In der Sprache der Diagramme heißt dies, dass die Beiträge zur anharmonischen Zustandssumme gerade keine externen Linien aufweisen. In Verbindung mit jedem zusammenhängenden Diagramm können alle denkbaren Diagramme ohne externe Linien auftreten. Das heißt, dass die anharmonische Green-Funktion zerfällt in ein Produkt aus der Summe aller zusammenhängenden Diagramme und der Störreihe für $\langle S(\beta \hbar, 0) \rangle_0$. Die Beschränkung der Diagrammsumme auf zusammenhängende Diagramme resultiert nach (6.29) in einem zusätzlichen Faktor (Z/Z_0) , der die Auswertung des Ausdrucks $(1/Z) \text{tr} \left\{ \exp(-\beta H_0) \mathcal{T}[\tilde{B}(\mathbf{q}j, \tau) \dots \tilde{B}(\mathbf{q}^{(k_n)} j^{(k_n)}, \tau_n)] \right\}$ aus (6.24) als harmonischen thermischen Mittelwert in Gleichung (6.25) rechtfertigt.

Diagramm (d) zeigt ein Beispiel für ein reduzierbares Diagramm: An einer Stelle innerhalb des Diagramms tritt nur eine einzelne Phonon-Linie auf. Wegen der Quasi-Impulserhaltung an den Vertizes muss diese wieder den Impuls \mathbf{q}_0 haben. Definiert man die Summe aller zusammenhängenden, nicht reduzierbaren Diagramme als **Selbstenergie** Σ , so lässt sich der Einfluss des Auftretens reduzierbarer Diagramme wie in Abbildung 6.2 gezeigt darstellen. Hier ist die anharmonische Ein-Phonon-Green-Funktion als dicke Linie eingezeichnet, die harmonischen Green-Funktionen

$$\begin{aligned}
 \underline{G(\mathbf{q}j'')} &= \underline{g(\mathbf{q}j)} + \underline{g(\mathbf{q}j)} \text{---} \text{---} \text{---} \underline{g(\mathbf{q}j'')} + \underline{g(\mathbf{q}j)} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \underline{g(\mathbf{q}j'')} \text{---} \text{---} \text{---} \underline{g(\mathbf{q}j')} + \dots \\
 \underline{G(\mathbf{q}j'')} &= \underline{g(\mathbf{q}j)} + \underline{g(\mathbf{q}j)} \text{---} \text{---} \text{---} \underline{G(\mathbf{q}''j')}
 \end{aligned}$$

Abbildung 6.2: Graphische Darstellung der Dyson-Gleichung für die anharmonische Ein-Phonon-Green-Funktion.

als dünne, die Selbstenergie als graue “Blase”. Hinter dem ersten Selbstenergie-Term tritt wieder die komplette in der oberen Zeile dargestellte Summation auf. Dies lässt sich zu der in der unteren Abbildung dargestellten, Dyson-artigen Gleichung zusammenfassen.

Ausgeschrieben lautet diese Gleichung

$$G(\mathbf{q}jj', i\omega_n) = \delta_{j,j'} g(\mathbf{q}j, i\omega_n) - \beta\hbar \sum_{j''} g(\mathbf{q}j, i\omega_n) \Sigma(\mathbf{q}jj'', i\omega_n) G(\mathbf{q}''j', i\omega_n); \quad (6.30)$$

der Faktor $(-\beta\hbar)$ vor der Selbstenergie ist Konvention. Die Selbstenergie ist für jedes \mathbf{q} und jedes $i\omega_n$ eine Matrix in den Phononenindizes (j, j') .

Die Regeln zur Auswertung des Beitrags eines Diagramms zur Selbstenergie sind zusammengefasst:

- Jede Phononenlinie trägt einen Faktor

$$g(\mathbf{q}j, i\omega_n) = \frac{1}{\beta\hbar} \frac{2\omega_{\mathbf{q}j}}{\omega_{\mathbf{q}j}^2 + \omega_n^2}$$

bei.

- Jedem Vertex entspricht ein Phonon-Kopplungskoeffizient V_k . Nach links auslaufende Phononenlinien entsprechen einem positiven \mathbf{q} , von rechts einlaufende $-\mathbf{q}$.
- An jedem Vertex muss die Energieerhaltung $\sum \omega_n$ gelten. Dabei gehen einlaufende Linien mit positivem, auslaufende mit negativem Vorzeichen ein.
- An jedem Vertex muss die Impulserhaltung erfüllt sein (sonst wird der entsprechende Kopplungskoeffizient null).
- Über alle internen ω_n und alle internen Phononenkoordinaten $(\mathbf{q}j)$ wird summiert.

- Das Ergebnis wird mit der Anzahl der möglichen Paarungen der Phonon-Operatoren in (6.26) multipliziert.
- Der Vorfaktor $\left(\frac{-1}{\hbar}\right)^n$ ergibt zusammen mit den n Faktoren $\beta\hbar$ aus den τ -Integrationen (6.28) und dem Faktor $-\frac{1}{\beta\hbar}$ aus (6.30) für ein Diagramm mit n Vertizes einen Faktor $\left(-\frac{1}{\beta\hbar}\right) (-\beta)^n$.

Die Ordnung eines solchen Beitrags zur Selbstenergie kann durch die Summe der Ordnungen der auftretenden anharmonischen Kopplungskoeffizienten quantifiziert werden im Sinne einer “Ordnung in der Anharmonizität”. Die Ordnung eines Diagramms mit n Vertizes $V_{k_1}, V_{k_2}, \dots, V_{k_n}$ ist dann gleich $(k_1-2)+(k_2-2)+\dots+(k_n-2)$.

6.1.4 Auswertung der niedrigsten Terme der Störungsreihe

Die niedrigste auftretende Ordnung ist die zweite. Beiträge dazu können entweder einen Vertex vierter Ordnung oder zwei Vertizes dritter Ordnung enthalten. Der erste Fall entspricht der Ordnung $n = 1$ in der Entwicklung des S -Operators, (6.20), mit der Ordnung $k_1 = 4$ in der Entwicklung des anharmonischen Hamiltonians.⁵ Der zweite Fall entspringt der zweiten Ordnung in der Reihe für S und hierin der jeweils ersten Ordnung $k_{1/2} = 3$ der beiden auftretenden Hamilton-Operatoren $\tilde{H}_A(\tau_1)$ und $\tilde{H}_A(\tau_2)$.

⁵Die Ordnung $k_1 = 3$ kann hier aufgrund des Paarungstheorems nicht auftreten.

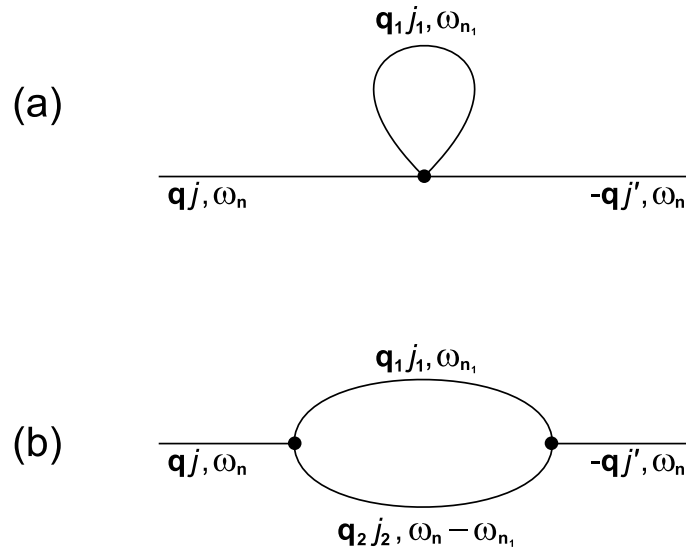


Abbildung 6.3: Graphen der beiden Beiträge zweiter Ordnung zur Selbstenergie. Oben: Loop-Diagramm. Unten: Bubble-Diagramm.

In Abbildung 6.3 sind die beiden zugehörigen Diagramme gezeigt.

Zum Loop-Diagramm (a) findet man 12 Paarungen der beteiligten Phonon-Operatoren (siehe Anhang B.1). Als Vorfaktor erhält man damit

$$12 \cdot \left(-\frac{1}{\beta\hbar} \right) (-\beta) = \frac{12}{\hbar}.$$

Die beteiligten Phonon-Indizes sind in der Abbildung angegeben. Damit ist der Beitrag dieses Diagramms

$$\Sigma_{\text{Loop}}(\mathbf{q}jj', i\omega_n) = \frac{12}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}_1 j_1} \sum_{n_1} V_4 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} & (-\mathbf{q}) & \mathbf{q}_1 & (-\mathbf{q}_1) \\ j & j' & j_1 & j_1 \end{matrix} \right) g(\mathbf{q}j_1, i\omega_{n_1}). \quad (6.31)$$

Die Auswertung der n_1 -Summation ist in Anhang B.2 vorgeführt. Das Resultat ist

$$\Sigma_{\text{Loop}}(\mathbf{q}jj', i\omega_n) = \frac{12}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}_1 j_1} V_4 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} & (-\mathbf{q}) & \mathbf{q}_1 & (-\mathbf{q}_1) \\ j & j' & j_1 & j_1 \end{matrix} \right) (2n(\mathbf{q}_1 j_1) + 1), \quad (6.32)$$

mit den temperaturabhängigen Besetzungszahlen der Phononenmoden $n(\mathbf{q}_1 j_1)$ aus Gleichung (6.3). Σ_{Loop} ist also unabhängig von $i\omega_n$.

Für das Bubble-Diagramm (b) hat man 18 Paarungsschemata. Der Vorfaktor ist also

$$18 \cdot \left(-\frac{1}{\beta\hbar} \right) (-\beta)^2 = -\frac{18\beta}{\hbar}.$$

Dann ergibt dieses Diagramm den Beitrag

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{Bubble}}(\mathbf{q}jj', i\omega_n) &= -\frac{18\beta}{\hbar} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \\ j_1 j_2}} \sum_{n_1} V_3 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} & (-\mathbf{q}_1) & (-\mathbf{q}_2) \\ j & j_1 & j_2 \end{matrix} \right) V_3 \left(\begin{matrix} (-\mathbf{q}) & \mathbf{q}_1 & \mathbf{q}_2 \\ j' & j_1 & j_2 \end{matrix} \right) \\ &\quad \times g(\mathbf{q}_1 j_1, i\omega_{n_1}) g(\mathbf{q}_2 j_2, i(\omega_n - \omega_{n_1})). \end{aligned} \quad (6.33)$$

Die Frequenz des Phonons ($\mathbf{q}_2 j_2$) ist durch die Energieerhaltung an den Vertizes festgelegt. Deshalb entfällt auch die zweite n -Summation. Die Auswertung der Summe $\sum_{n_1} g(\mathbf{q}_1 j_1, i\omega_{n_1}) g(\mathbf{q}_2 j_2, i(\omega_n - \omega_{n_1}))$ ist wiederum im Anhang vorgeführt. Das Ergebnis lautet

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\text{Bubble}}(\mathbf{q}j j', i\omega_n) &= -\frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \\ j_1 j_2}} V_3 \begin{pmatrix} \mathbf{q} & (-\mathbf{q}_1) & (-\mathbf{q}_2) \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} V_3 \begin{pmatrix} (-\mathbf{q}) & \mathbf{q}_1 & \mathbf{q}_2 \\ j' & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \\
&\times \left[(n_1 + n_2 + 1) \left(\frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + i\omega_n} + \frac{1}{\omega_1 + \omega_2 - i\omega_n} \right) \right. \\
&\quad \left. + (n_2 - n_1) \left(\frac{1}{\omega_1 - \omega_2 + i\omega_n} + \frac{1}{\omega_1 - \omega_2 - i\omega_n} \right) \right].
\end{aligned} \tag{6.34}$$

Hierbei wurden die abgekürzten Notationen $\omega_i = \omega_{\mathbf{q}_i j_i}$ und $n_i = n(\mathbf{q}_i j_i)$ verwendet. Im Gegensatz zum Beitrag des Loop-Diagramms ist dieser also explizit von der Frequenz $i\omega_n$ abhängig.

6.1.5 Auswertung der anharmonischen Ein-Phonon-Green-Funktion

Wie die Green-Funktion selbst ist die Selbstenergie zunächst für die Punkte $z = i\omega_n$ definiert und kann auf die komplexe Ebene fortgesetzt werden. Σ_{Loop} ist konstant, die Fortsetzung also trivial. In (6.34) sieht man, dass die Fortsetzung dieses Ausdrucks für Σ_{Bubble} an Punkten der reellen Achse nicht definiert ist. Hier schreibt man wieder $z = \Omega + i\varepsilon$. Dann erhält man nahe der reellen Achse die Fortsetzung von Σ_{Bubble} unter der Verwendung der Beziehung

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{x + i\varepsilon} \right) = \left(\frac{1}{x} \right)_P - i\pi\delta(x)$$

als Summe eines hermiteschen Anteils $\Delta_{\text{Bubble}}(\mathbf{q}j j', \Omega)$ und eines antihermiteschen Anteils $-i\Gamma_{\text{Bubble}}(\mathbf{q}j j', \Omega)$.

Dann ist die Selbstenergie in zweiter Ordnung der Anharmonizität

$$\Sigma(\mathbf{q}j j', \Omega + i\varepsilon) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0^+} \Delta(\mathbf{q}j j', \Omega) - i\Gamma(\mathbf{q}j j', \Omega) \tag{6.35}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \Delta(\mathbf{q}jj', \Omega) &= \frac{12}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}_1 j_1} V_4 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} & (-\mathbf{q}) & \mathbf{q}_1 & (-\mathbf{q}_1) \\ j & j' & j_1 & j_1 \end{matrix} \right) (2n(\mathbf{q}_1 j_1) + 1) \\
 &\quad - \frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \\ j_1 j_2}} V_3 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} & (-\mathbf{q}_1) & (-\mathbf{q}_2) \\ j & j_1 & j_2 \end{matrix} \right) V_3 \left(\begin{matrix} (-\mathbf{q}) & \mathbf{q}_1 & \mathbf{q}_2 \\ j' & j_1 & j_2 \end{matrix} \right) \\
 &\quad \times \left[(n_1 + n_2 + 1) \left(\left(\frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + \Omega} \right)_P + \left(\frac{1}{\omega_1 + \omega_2 - \Omega} \right)_P \right) \right. \\
 &\quad \left. + (n_2 - n_1) \left(\left(\frac{1}{\omega_1 - \omega_2 + \Omega} \right)_P + \left(\frac{1}{\omega_1 - \omega_2 - \Omega} \right)_P \right) \right] \quad (6.36)
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 \Gamma(\mathbf{q}jj', \Omega) &= \frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \\ j_1 j_2}} V_3 \left(\begin{matrix} \mathbf{q} & (-\mathbf{q}_1) & (-\mathbf{q}_2) \\ j & j_1 & j_2 \end{matrix} \right) V_3 \left(\begin{matrix} (-\mathbf{q}) & \mathbf{q}_1 & \mathbf{q}_2 \\ j' & j_1 & j_2 \end{matrix} \right) \\
 &\quad \times \left[(n_1 + n_2 + 1) (\delta(\omega_1 + \omega_2 + \Omega) + \delta(\omega_1 + \omega_2 - \Omega)) \right. \\
 &\quad \left. + (n_2 - n_1) (\delta(\omega_1 - \omega_2 + \Omega) + \delta(\omega_1 - \omega_2 - \Omega)) \right]. \quad (6.37)
 \end{aligned}$$

Nach dieser Auswertung der niedrigsten Selbstenergieterm soll die Dyson-Gleichung (6.30) für die anharmonische Ein-Phonon-Green-Funktion erneut betrachtet werden. Sie kann umgeschrieben werden zu

$$\sum_{j''} \left[\delta_{jj''} + \beta \hbar g(\mathbf{q}j, i\omega_n) \Sigma(\mathbf{q}jj'', i\omega_n) \right] G(\mathbf{q}jj', i\omega_n) = \delta_{jj'} g(\mathbf{q}j, i\omega_n) \quad (6.38)$$

oder in verkürzter Notation

$$G = (\mathbf{1} - \beta \hbar g \Sigma)^{-1} g.$$

Diese Matrixgleichung (6.38) (mit diagonalen Matrizen für alle Größen der harmonischen Näherung, aber im Allgemeinen nichtdiagonaler Selbstenergie) ist die Bewegungsgleichung für die Fourierkoeffizienten $G(\mathbf{q}jj', i\omega_n)$ der anharmonischen Ein-Phonon-Green-Funktion. Hierin hängt die Selbstenergie selbst von den Koeffizienten $i\omega_n$ ab. Die anharmonische Wechselwirkung kann zu Kopplungen zwischen

den verschiedenen Modenindizes j , welche in der harmonischen Näherung voneinander unabhängig sind, führen. Diese Kopplung kann zwischen Zweigen, die zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören, auftreten.

Unter Verwendung des Ausdrucks (6.15) für den harmonischen Phonon-Propagator erhält man aus Gleichung (6.38)

$$\sum_{j''} \left[\delta_{jj''} (\omega_{\mathbf{q}j}^2 + \omega_n^2) + 2\omega_{\mathbf{q}j} \Sigma(\mathbf{q}jj'', i\omega_n) \right] G(\mathbf{q}jj', i\omega_n) = \delta_{jj'} \frac{2\omega_{\mathbf{q}j}}{\beta\hbar}. \quad (6.39)$$

In Fällen, in denen die Moden nicht koppeln oder jedenfalls die Off-Diagonalelemente der Selbstenergie wesentlich kleiner sind als die Diagonalelemente, kann man hier näherungsweise eine diagonale Selbstenergie $\Sigma(\mathbf{q}jj'', i\omega_n) \approx \delta_{jj''} \Sigma(\mathbf{q}jj, i\omega_n)$ ansetzen. Dann ist nahe der reellen Achse $\Sigma(\mathbf{q}jj, \Omega + i\varepsilon) = \Delta(\mathbf{q}jj, \Omega) - i\Gamma(\mathbf{q}jj, \Omega)$. In diesem Fall verschwindet die j'' -Summation in (6.39), und man kann nach den Diagonalelementen der anharmonischen Ein-Phonon-Green-Funktion auflösen. Für diese erhält man

$$G(\mathbf{q}jj, \Omega + i\varepsilon) = \frac{1}{\beta\hbar} \frac{2\omega_{\mathbf{q}j}}{\omega_{\mathbf{q}j}^2 - \Omega^2 + 2\omega_{\mathbf{q}j} (\Delta(\mathbf{q}jj, \Omega) - i\Gamma(\mathbf{q}jj, \Omega))}. \quad (6.40)$$

Der entsprechende Ausdruck für den harmonischen Propagator ist

$$g(\mathbf{q}j, \Omega + i\varepsilon) = \frac{1}{\beta\hbar} \frac{2\omega_{\mathbf{q}j}}{\omega_{\mathbf{q}j}^2 - \Omega^2}. \quad (6.41)$$

Der Vergleich dieser beiden Ausdrücke zeigt, dass die Komponenten Δ und Γ der Selbstenergie zu einer Linienverschiebung bzw. Linienverbreiterung gegenüber dem harmonischen System führen. Dabei sind sowohl die Verschiebung als auch die Breite explizit abhängig von der externen Probe-Frequenz Ω . Vernachlässigt man den Effekt der Linienbreite, so findet man die Pole der anharmonischen Green-Funktion, also die Anregungsenergien des wechselwirkenden Phononensystems, als Lösung der Gleichung

$$\Omega^2 = \omega_{\mathbf{q}j}^2 + 2\omega_{\mathbf{q}j} \Delta(\mathbf{q}jj, \Omega). \quad (6.42)$$

Eine Klasse höherer Diagramme kann relativ einfach in die Diagramm-Summe eingeschlossen werden: alle Diagramme, die dadurch entstehen, dass man in die internen Phonon-Linien weitere Diagramme der Typen, die ausgewertet werden, einfügt. Alle diese Selbstenergie-Einfügungen werden zusammengefasst, wenn man bei der

Auswertung der Diagramme die internen harmonischen Phonon-Linien durch die anharmonischen Propagatoren selbst ersetzt. In dieser *Pseudo-harmonischen Näherung* wird allerdings die Auswertung der Summationen über die internen n_i erheblich aufwändiger, vgl. Referenz [Cow66].

6.2 Berechnung der Kopplungskoeffizienten dritter Ordnung

Die Phonon-Kopplungskoeffizienten dritter Ordnung, $V_3 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ j & j' & j'' \end{smallmatrix} \right)$, ergeben sich nach Gleichung (6.8) aus den dynamischen Tensoren dritter Ordnung, $D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3 \left(\begin{smallmatrix} \alpha & \alpha' & \alpha'' \\ \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \end{smallmatrix} \right)$, und den harmonischen Frequenzen und Eigenvektoren als⁶

$$V_3 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \\ j & j' & j'' \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{3!} \sqrt{\frac{\hbar^3}{8N\omega_{\mathbf{q}j}\omega_{\mathbf{q}'j'}\omega_{\mathbf{q}''j''}}} \times \sum_{\substack{\alpha\alpha'\alpha'' \\ \kappa\kappa'\kappa''}} D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3 \left(\begin{smallmatrix} \alpha & \alpha' & \alpha'' \\ \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \end{smallmatrix} \right) \frac{e_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}j)}{\sqrt{M_{\kappa}}} \frac{e_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}'j')}{\sqrt{M_{\kappa'}}} \frac{e_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q}''j'')}{\sqrt{M_{\kappa''}}}.$$

Die harmonischen Eigenwerte und Eigenvektoren erhält man durch die Fourier-Interpolation der dynamischen Matrizen an beliebigen Punkten \mathbf{q} im reziproken Raum. Die Berechnung und Interpolation der dynamischen Tensoren dritter Ordnung wurde in den Arbeiten [Schm96] und [Schm99] entwickelt und soll hier nur kurz zusammengefasst werden.

6.2.1 Berechnung der dynamischen Tensoren dritter Ordnung

Die dynamischen Tensoren $D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3 \left(\begin{smallmatrix} \alpha & \alpha' & \alpha'' \\ \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \end{smallmatrix} \right)$ entsprechen analog zur Definition der dynamischen Matrix (zweiter Ordnung) in Abschnitt 4.2 der dritten Ableitung der Energie nach drei periodischen Auslenkungen,

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3 \left(\begin{smallmatrix} \alpha & \alpha' & \alpha'' \\ \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' \end{smallmatrix} \right) = \delta_{(\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''),\mathbf{G}} \frac{\partial^3 E(\mathbf{u} \equiv 0)}{\partial u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}) \partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}') \partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q}'')}. \quad (6.43)$$

⁶Am Gammapunkt sind die Koeffizienten $V_3 \left(\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ j & j' & j'' \end{smallmatrix} \right)$ aufgrund der akustischen Summenregel (Gleichung (6.63)) nur dann ungleich Null, wenn alle drei Modenindizes j , j' und j'' zu optischen Zweigen gehören. Dasselbe gilt für die Koeffizienten vierter Ordnung.

Die Energie kann wieder zerlegt werden in einen ionischen Teil,

$$E^{\text{ion}} = \frac{e^2}{2} \sum_{\kappa\kappa'} Z_{\kappa} Z_{\kappa'} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}' \frac{1}{|\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa} + \mathbf{u}_{\kappa}^{\kappa}(\mathbf{R}) - \mathbf{R}' - \boldsymbol{\tau}_{\kappa'} - \mathbf{u}_{\kappa'}^{\kappa'}(\mathbf{R}')|}, \quad (6.44)$$

und einen elektronischen Anteil. Der Strich an der zweiten Summe soll ausdrücken, dass im Fall $\kappa = \kappa'$ der Summand mit $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ nicht auftritt.

Die Ableitungen dieses Ausdrucks nach Auslenkungen $u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{R})$ sind direkt durchführbar und ergeben den ionischen Anteil der Kopplungsparameter im Ortsraum. Aus diesen bekommt man durch Fouriertransformation den entsprechenden Anteil der dynamischen Tensoren. Die Summation wird in der Praxis mit Ewald-Summationstechniken durchgeführt, für Details siehe [Schm99].

Die Berechnung des elektronischen Anteils ist eine Anwendung des $(2n + 1)$ -Theorems. Dieses Theorem besagt in seiner Urform (z. B. in [Fes53]), dass die Kenntnis der gestörten Wellenfunktionen eines Systems nichtwechselwirkender Elektronen bis zur Ordnung n ausreicht, um die gestörten Energie-Eigenwerte bis zur Ordnung $2n + 1$ zu berechnen. Dazu sei die Störung durch einen Parameter λ beschrieben. Dann ist die Kohn-Sham-Gleichung

$$H_{\text{KS}}(\lambda) |\varphi_j(\lambda)\rangle = \epsilon_j(\lambda) |\varphi_j(\lambda)\rangle. \quad (6.45)$$

Die Normierung der Kohn-Sham-Wellenfunktionen ist

$$\langle \varphi_j(\lambda) | \varphi_j(\lambda) \rangle = 1, \quad (6.46)$$

und aus (6.45) folgt mit der Notation $\tilde{H}_j(\lambda) := H_{\text{KS}}(\lambda) - \epsilon_j(\lambda)$

$$\left\langle \varphi_j(\lambda) \left| \tilde{H}_j(\lambda) \right| \varphi_j(\lambda) \right\rangle = 0. \quad (6.47)$$

Nun entwickelt man alle gestörten Größen, $H_{\text{KS}}(\lambda)$, $\epsilon_j(\lambda)$, $|\varphi(\lambda)\rangle$ etc. nach Potenzen von λ . Aus den Gleichungen (6.45)–(6.47) erhält man dabei in der Ordnung n

$$\sum_{m=0}^n \tilde{H}_j^{(m)} \left| \varphi_j^{(n-m)} \right\rangle = 0, \quad (6.48)$$

$$\sum_{m=0}^n \left\langle \varphi_j^{(m)} \left| \varphi_j^{(n-m)} \right\rangle = 0 \quad (n \geq 1), \quad \left\langle \varphi_j^{(0)} \left| \varphi_j^{(0)} \right\rangle = 1, \quad (6.49)$$

$$\sum_{\substack{l,m=0 \\ l+m \leq n}}^n \left\langle \varphi_j^{(l)} \left| \tilde{H}_j^{(m)} \right| \varphi_j^{(n-l-m)} \right\rangle = 0, \quad (6.50)$$

und für die gestörte Dichte in n -ter Ordnung

$$\rho^{(n)} = \sum_{m=0}^n \left\langle \varphi_j^{(m)} \left| \varphi_j^{(n-m)} \right\rangle. \quad (6.51)$$

Schreibt man nun Gleichung (6.50) für die dritte Ordnung aus und sortiert die zehn resultierenden Terme nach den Ordnungen der auftretenden Bra-Vektoren $\left\langle \varphi_j^{(m)} \right|$ beziehungsweise der Ket-Vektoren $\left| \varphi_j^{(m)} \right\rangle$, so führt in beiden Fällen Gleichung (6.48) dazu, dass die jeweiligen Teilsummen Null sein müssen. Hieraus erhält man mithilfe von (6.49) für die dritte Ordnung der gestörten Eigenwerte

$$\begin{aligned} \epsilon_j^{(3)} &= \left\langle \varphi_j^{(1)} \left| H_{\text{KS}}^{(2)} \right| \varphi_j^{(0)} \right\rangle + \left\langle \varphi_j^{(1)} \left| H_{\text{KS}}^{(1)} - \epsilon_j^{(1)} \right| \varphi_j^{(1)} \right\rangle \\ &+ \left\langle \varphi_j^{(0)} \left| H_{\text{KS}}^{(3)} \right| \varphi_j^{(0)} \right\rangle + \left\langle \varphi_j^{(0)} \left| H_{\text{KS}}^{(2)} \right| \varphi_j^{(1)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (6.52)$$

Hier tritt das Problem auf, dass die Kohn-Sham-Hamiltonoperatoren $H_{\text{KS}}^{(m)}$ immer noch über die Dichte von allen Ordnungen der gestörten Wellenfunktionen abhängen. In [Gon89] ist jedoch gezeigt, dass, wenn man die elektronische Grundzustandsenergie in der Form (2.16) berechnet, alle Terme, die von einer höheren als der ersten Ordnung der gestörten Wellenfunktionen abhängen, verschwinden (vgl. [Schm96]). Wendet man hierauf nun den in Abschnitt 4.3 für die Störungsrechnung in zweiter Ordnung beschriebenen Projektorformalismus an, so erhält man für die dritte Ordnung der gestörten elektronischen Gesamtenergie schließlich den Ausdruck ([Deb94])

$$\begin{aligned} E_{\text{el}}^{(3)} &= \sum_v \left\{ \left\langle \varphi_v^{(0)} \left| V_{\text{ext}}^{(3)} \right| \varphi_v^{(0)} \right\rangle + \left\langle \varphi_v^{(1)} \left| P_{\text{c}} V_{\text{KS}}^{(1)} P_{\text{c}} \right| \varphi_v^{(1)} \right\rangle \right\} \\ &- \sum_{v,v'} \left\langle \varphi_v^{(1)} \left| P_{\text{c}} \right| \varphi_{v'}^{(1)} \right\rangle \left\langle \varphi_{v'}^{(0)} \left| V_{\text{KS}}^{(1)} \right| \varphi_v^{(0)} \right\rangle \\ &+ \sum_v \left\{ \left\langle \varphi_v^{(1)} \left| P_{\text{c}} V_{\text{ext}}^{(2)} \right| \varphi_v^{(0)} \right\rangle + \left\langle \varphi_v^{(0)} \left| V_{\text{ext}}^{(2)} P_{\text{c}} \right| \varphi_v^{(1)} \right\rangle \right\} \\ &+ \frac{1}{6} \int d\mathbf{r} f_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (6.53)$$

Hier ist V_{ext} das (Pseudo-) Potential der Ionenrümpfe, $P_c = \mathbf{1} - P_v$ der Projektor auf die Leitungsbänder und $f_{\text{XC}}^{\text{LDA}}$ die dritte Ableitung von $(\epsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho) \cdot \rho)$ nach der Dichte (vgl. (2.26)).

Setzt man nun für die bis hierher allgemein gehaltenen Störungen drei (verschiedene) periodische Auslenkungsmuster $u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q})$, $u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}')$ und $u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q})''$ an, so erhält man den elektronischen Beitrag zum dynamischen Tensor dritter Ordnung. Im resultierenden Ausdruck treten die gestörten Wellenfunktionen ebenso wie der gestörte Kohn-Sham-Hamiltonian nur noch in höchstens erster Ordnung auf. Diese Größen sind durch den Störungszyklus der DFPT, siehe Abschnitt 4.3, zugänglich. Das externe Potential liegt in parametrisierter Form vor, seine Ableitungen in beliebiger Ordnung können also unmittelbar ausgewertet werden. Da es eine Summe aus den Beiträgen der einzelnen Basisatome ist, verschwindet der erste Term in (6.53) nur für $\kappa = \kappa' = \kappa''$ nicht, und der dritte wird Null, wenn alle drei Basisindizes verschieden sind.

Nach der Durchführung der Störungsrechnung verbleibt lediglich die Auswertung der Matrixelemente. Dies erweist sich aber als der numerisch wesentlich aufwändigere Teil der Rechnung. Somit ist der Aufwand für die Berechnung des dynamischen Tensors dritter Ordnung für ein Tripel von \mathbf{q} -Vektoren etwa eine Größenordnung höher als für die Berechnung einer dynamischen Matrix (für ein \mathbf{q} vergleichbarer Symmetrie).

Die Berechnung der dynamischen Tensoren wurde im Rahmen dieser Arbeit auf einem $8 \times 8 \times 8$ -Mesh im reziproken Raum (entsprechend 60 speziellen Punkten) durchgeführt. Für Te musste ein Pseudopotential ohne nichtlineare Rumpfkorrekturen verwendet werden, weil die nlcc in dem vorhandenen Code nicht implementiert ist. Das stellt aber kein wesentliches Problem dar. Verwendet wurden die Potentiale Sn3 und Te4 (vgl. Anhang A). Diese Potentialkombination wurde mit der für alle anderen Rechnungen verwendeten (Sn3/Te7) anhand der Ergebnisse für den relaxierten Gitterparameter und die Gammapunkteigenschaften verglichen. Tabelle 6.1 zeigt, dass alle Resultate im Wesentlichen gut oder sehr gut übereinstimmen; nur bei der TO-Frequenz am Gammapunkt zeigt sich eine etwas größere Abweichung.

	a_0 [a _B]	$\omega_{\text{TO}}(\Gamma)$ [THz]	$\omega_{\text{LO}}(\Gamma)$ [THz]	ϵ^{∞}	Z^*
Sn3/Te4	11,7545	0,7598	3,0218	90,442	8,0227
Sn3/Te7	11,7577	0,8920	3,0161	93,371	8,0352

Tabelle 6.1: Vergleich der Ergebnisse für die statischen und die Gammapunkts-Eigenschaften, berechnet mit den Potentialkombinationen Sn3/Te4 (ohne nlcc für Te) und Sn3/Te7 (mit nlcc für Te).

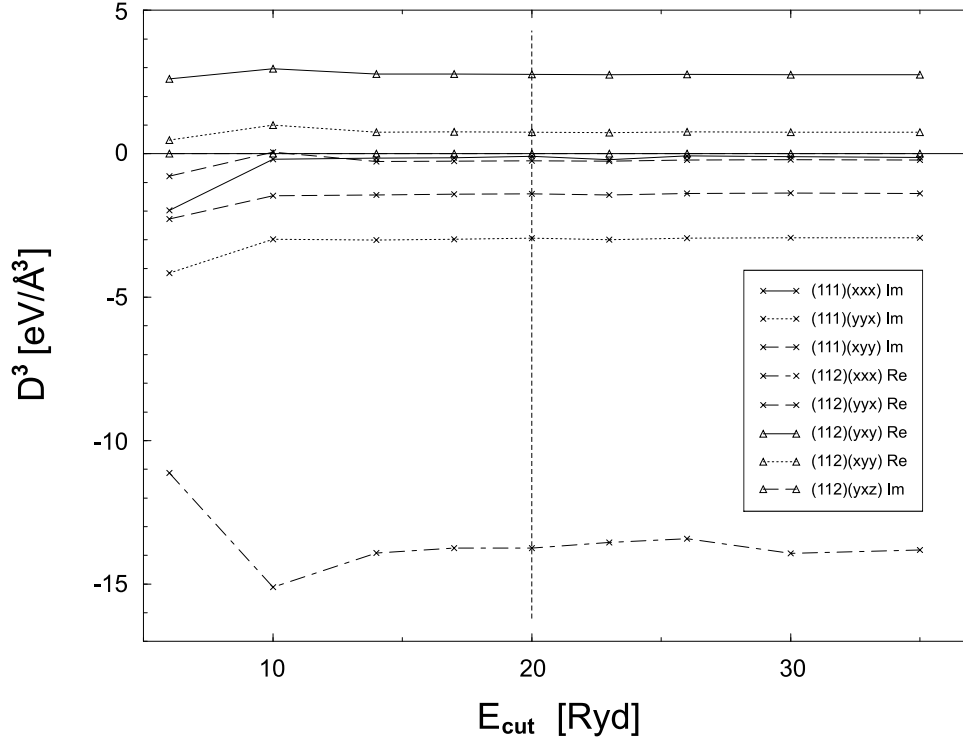


Abbildung 6.4: Konvergenz ausgewählter Einträge des dynamischen Tensors $D^3_{\alpha\alpha'\alpha''} \left(\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \right)$ mit der Abschneideenergie E_{cut} für die Basis im reziproken Raum.

Die Konvergenz der berechneten Tensoren mit der Abschneideenergie E_{cut} wurde für verschiedene \mathbf{q} -Tripel untersucht. Abbildung 6.4 zeigt exemplarisch das Verhalten der größten Einträge des dynamischen Tensors $D^3_{\alpha\alpha'\alpha''} \left(\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \right)$ in Abhängigkeit von E_{cut} . In der Legende sind die Basisindizes $(\kappa, \kappa', \kappa'')$, die kartesischen Richtungen $(\alpha, \alpha', \alpha'')$ und die Bezeichnung für den Real- bzw. Imaginärteil angegeben. Testrechnungen für andere Tripel von \mathbf{q} -Punkten ergeben ein ähnliches Bild.

Eingezeichnet ist auch die in den weiteren Rechnungen verwendete Abschneideenergie $E_{\text{cut}} = 20$ Ryd. Das ist auch der für die Berechnung der dynamischen Matrizen verwendete Wert; man sieht, dass dies mehr als hinreichend ist, um eine gute Konvergenz der Entwicklung nach ebenen Wellen sicherzustellen.

6.2.2 Interpolation der dynamischen Tensoren dritter Ordnung

Mit der Beziehung

$$\begin{aligned}
D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}'') &= \frac{1}{N} \sum_{\ell\ell'\ell''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\ell, \ell', \ell'') \\
&\quad \times \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}(\ell')) \exp(i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}(\ell'')) \\
&= \delta_{(\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''), \mathbf{G}} \sum_{\ell'\ell''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(0, \ell', \ell'') \\
&\quad \times \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}(\ell')) \exp(i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}(\ell'')) , \quad (6.54)
\end{aligned}$$

analog derer für die dynamische Matrix, sieht man, dass die dynamischen Tensoren dritter Ordnung effektiv von zwei Vektoren $(\mathbf{q}', \mathbf{q}'')$, die fourier-transformierten Ortsraum-Kraftkonstanten dritter Ordnung von zwei Orten $(\mathbf{R}(\ell'), \mathbf{R}(\ell''))$ abhängen. Mit der Notation der dynamischen Tensoren als Funktion zweier \mathbf{q} -Vektoren, $D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\mathbf{q}'\mathbf{q}'')$, ist damit im Weiteren der Tensor $D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3((-\mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \mathbf{q}' \mathbf{q}'')$ gemeint.

Die Symmetrie der Punktgruppe kann nun bei der Interpolation nur noch zur Reduktion einer der beiden Koordinaten verwendet werden. Man muss damit die dynamischen Tensoren auf einem Netz $(\mathbf{q}', \mathbf{q}'')$ von Stützstellen berechnen, in dem die \mathbf{q}' im irreduziblen Teil der ersten Brillouinzone liegen, während die \mathbf{q}'' die volle erste Brillouinzone durchlaufen. Da der Ausdruck (6.43) invariant unter der Vertauschung der Reihenfolge der Ableitungen ist, kommt als weitere Symmetrieeigenschaft die Permutationssymmetrie innerhalb der Indextripel $((-\mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \mathbf{q}' \mathbf{q}'')$ hinzu. Weiterhin hat man die Zeitinversionssymmetrie,

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3((-\mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \mathbf{q}' \mathbf{q}'') = \left(D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3((\mathbf{q}' + \mathbf{q}'') (-\mathbf{q}') (-\mathbf{q}'')) \right)^*,$$

und die Periodizität im reziproken Raum,

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3((-\mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \mathbf{q}' \mathbf{q}'') = D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3((-\mathbf{q}' - \mathbf{q}'' + \mathbf{G}) (\mathbf{q}' + \mathbf{G}') (\mathbf{q}'' + \mathbf{G}'')).$$

Eine ausführliche Diskussion der Symmetrieeigenschaften der dynamischen Tensoren dritter Ordnung ist in der Arbeit [Schm99] gegeben.

Die Tensoren wurden auf einem $(4 \times 4 \times 4) \times (4 \times 4 \times 4)$ -Netz im reziproken Raum berechnet. Das ist kompatibel mit dem $(8 \times 8 \times 8)$ -Netz spezieller Punkte \mathbf{k} . Die Ausnutzung aller Symmetrieeigenschaften führt zur Reduktion der $64^2 = 4096$ $(\mathbf{q}', \mathbf{q}'')$ -Paare auf nur 42 Paare. Diese sind im Anhang C angegeben.

Der erste Schritt der Interpolation ist nun die zweifache Fouriertransformation der auf den Stützstellen berechneten dynamischen Tensoren auf die Ortsraum-Kraftkonstanten dritter Ordnung,

$$\Phi_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\ell', \ell'') = \sum_{\mathbf{q}'\mathbf{q}''} D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\mathbf{q}'\mathbf{q}'') \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}(\ell')) \exp(i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}(\ell'')). \quad (6.55)$$

Hierbei durchlaufen \mathbf{q}' und \mathbf{q}'' jeweils die volle Brillouinzone. Aus diesen Kraftkonstanten lassen sich durch Rücktransformation nun die dynamischen Tensoren für beliebige Paare $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ berechnen,

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{1}{N^2} \sum_{\ell'\ell''} W_{\kappa\kappa'}(\ell') W_{\kappa\kappa''}(\ell'') \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\ell', \ell'') \times \exp(-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell')) \exp(-i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{R}(\ell'')). \quad (6.56)$$

N ist die Zahl der Stützstellen in der ersten Brillouinzone bzw. die Zahl der Zellen im Born-von-Kármán-Volumen im Ortsraum. Die Wigner-Seitz-Gewichte $W_{\kappa\kappa'}(\ell')$ sind so definiert, dass $W_{\kappa\kappa'}(\ell) = 1$ ist falls $\mathbf{R}(\ell) + \boldsymbol{\tau}_\kappa - \boldsymbol{\tau}_{\kappa'}$ innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle des Born-von-Kármán-Übergitters liegt und $W_{\kappa\kappa'}(\ell) = 0$ für $\mathbf{R}(\ell) + \boldsymbol{\tau}_\kappa - \boldsymbol{\tau}_{\kappa'}$ außerhalb. Für Punkte auf dem Rand der Wigner-Seitz-Zelle ist $W_{\kappa\kappa'}(\ell) = \frac{1}{p}$, wobei p die Zahl der Zellen ist, die an den Randpunkt angrenzen. Diese Wahl der Gewichtung ist in [Schm99] diskutiert. Sie folgt aus der Annahme, dass die Kraftkonstanten mit zunehmendem Abstand abklingen; damit ist die Wahl der Stützstellen in der Wigner-Seitz-Zelle im Ortsraum die naheliegendste. Weiterhin stellt diese Wahl sicher, dass die interpolierten Tensoren das richtige Transformationsverhalten unter den Symmetrieeoperationen des Kristalls aufweisen.

Abbildung 6.5 zeigt einen Test der verwendeten Interpolation von $((0\ 0\ 0), (0\ 0\ 0))$ nach $((0\ 0\ 0), (0\ 0\ 1))$. Abgebildet sind wieder die Werte der betragsgrößten Einträge. Die eingezeichneten Punkte sind die Einträge der interpolierten Tensoren, die Linien dienen nur zur Verdeutlichung. Hier erkennt man, dass diese Interpolation jedenfalls nicht zu einem unphysikalisch oszillatorischen Verhalten führt.

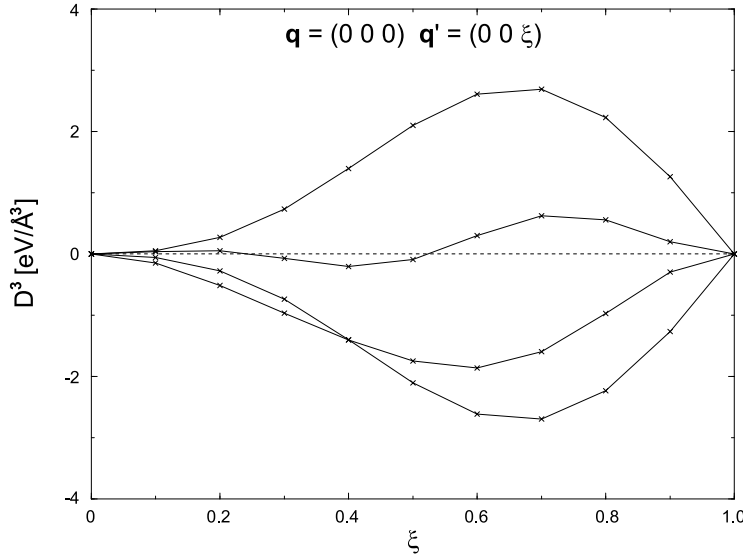


Abbildung 6.5: Verlauf der größten Einträge der interpolierten dynamischen Tensoren dritter Ordnung von $((0\ 0\ 0), (0\ 0\ 0))$ nach $((0\ 0\ 0), (0\ 0\ 1))$.

Bei dieser Interpolation wird, anders als im Fall der dynamischen Matrizen (zweiter Ordnung) auf eine gesonderte Behandlung der langreichweitigen (ionischen) Wechselwirkung verzichtet. Das heisst zum einen, dass der analytische langreichweitige Teil (aus der Ewaldsummation für die dritten Ableitungen von (6.44) resultierend) nicht getrennt von der kurzreichweitigen Wechselwirkung behandelt wird. Dies rechtfertigt sich durch die Beobachtung, dass dieser ein schnelleres Abklingverhalten im Ortsraum zeigt als die entsprechenden Anteile der dynamischen Matrix (etwa in den Rechnungen [Bir01] für GaAs), also außerhalb des betrachteten $4 \times 4 \times 4$ -Born-von-Kármán-Volumens als gut zu null abgeklungen angenommen werden kann. Auch wenn man davon ausgehen muss, dass der langreichweitige Charakter in SnTe stärker ausgeprägt ist, sollte dies angesichts der groß gewählten Überstruktur für die periodischen Randbedingungen im Ortsraum eine noch gute Näherung darstellen.

Zum anderen können so auch die nichtanalytischen Anteile, die in zweiter Ordnung etwa zur LO-TO-Aufspaltung am Gammapunkt führen, nicht mitgenommen werden. Zwar konnten auf diese Weise, wiederum für das Beispiel GaAs, in [Deb98, Deb99, Deb00] sehr gut mit dem Experiment in Übereinstimmung stehende Resultate gewonnen werden. Für Ferroelektrika wie SnTe ist die Situation dagegen unklar. Zur Auswertung der betreffenden Beiträge ist die Berechnung der entsprechenden Feldableitungen notwendig. Für die dritte Ordnung sind dies die nichtlinearen Suszeptibilitäten, die Raman-Tensoren erster Ordnung und die nichtlinearen Dipolkoeffizienten. Die Ab-initio-Berechnung dieser Größen ist hochgradig nicht-

trivial und Gegenstand gegenwärtiger Arbeiten ([Dei98, Dei01]). Für die entsprechenden Ableitungen vierter Ordnung ist nur ein Frozen-Phonon-Zugang vorstellbar, eine Theorie zur Behandlung der entsprechenden Beiträge ist nicht entwickelt.

Somit sind aufgrund der vorausgesetzten periodischen Randbedingungen für die Born-von-Kármán-Überstruktur im Weiteren alle Rechnungen unter der impliziten Annahme eines verschwindenden makroskopischen E-Feldes auch für Gammapunktmoden durchgeführt. In zweiter Ordnung beträfe das nur die longitudinal optischen Moden; für die hier durchgeführten Untersuchungen könnte dies allerdings als mögliche Quelle von Abweichungen von realen Systemen in Betracht kommen.

6.3 Berechnung der Kopplungskoeffizienten vierter Ordnung

Die Phonon-Kopplungskoeffizienten vierter Ordnung, $V_4 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' & \mathbf{q}''' \\ j & j' & j'' & j''' \end{smallmatrix} \right)$, werden nach Gleichung (6.9) in der Form

$$\begin{aligned} V_4 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q} & \mathbf{q}' & \mathbf{q}'' & \mathbf{q}''' \\ j & j' & j'' & j''' \end{smallmatrix} \right) &= \frac{1}{4!} \sqrt{\frac{\hbar^4}{16N^2 \omega_{\mathbf{q}j} \omega_{\mathbf{q}'j'} \omega_{\mathbf{q}''j''} \omega_{\mathbf{q}'''j'''}}} \\ &\times \sum_{\substack{\alpha\alpha'\alpha''\alpha''' \\ \kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}} D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4{}_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}'' \mathbf{q}''') \\ &\times \frac{e_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}j)}{\sqrt{M_{\kappa}}} \frac{e_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}'j')}{\sqrt{M_{\kappa'}}} \frac{e_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q}''j'')}{\sqrt{M_{\kappa''}}} \frac{e_{\alpha'''}^{\kappa'''}(\mathbf{q}'''j''')}{\sqrt{M_{\kappa'''}}} \end{aligned}$$

aus den dynamischen Tensoren vierter Ordnung, $D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4{}_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}'' \mathbf{q}''')$, berechnet.

Zur Auswertung des Loop-Diagramms benötigt man die Koeffizienten $V_4 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q} & (-\mathbf{q}) & \mathbf{q}_1 & (-\mathbf{q}_1) \\ j & j' & j_1 & j_1 \end{smallmatrix} \right)$, für die Berechnung des Beitrags zur Selbstenergie einer Gammapunktmode, welche hier ausschließlich durchgeführt werden wird, also die $V_4 \left(\begin{smallmatrix} 0 & 0 & \mathbf{q}_1 & (-\mathbf{q}_1) \\ j & j' & j_1 & j_1 \end{smallmatrix} \right)$.

Vierte Ableitungen der elektronischen Energieeigenwerte liegen nach dem $(2n+1)$ -Theorem nicht mehr innerhalb der Reichweite einer Störungsrechnung erster Ordnung. Nötig wäre eine Berechnung der gestörten Wellenfunktionen in zweiter Ordnung. Damit liegt die Auswertung der dynamischen Tensoren vierter Ordnung im Rahmen einer Dichtefunktional-Störungstheorie, auch ohne das Argument der außerordentlich komplexen Implementierung, weit jenseits heutiger numerischer Kapazitäten.

Somit müssen diese Ableitungen der Energie nach periodischen Auslenkungen mithilfe einer Frozen-Phonon-Methode berechnet werden. Dazu sind für die $D_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^4(0 \ 0 \ \mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1))$ prinzipiell zwei Möglichkeiten denkbar, die einfache Ableitung der dynamischen Tensoren dritter Ordnung $D_{\alpha\alpha'\alpha''}^3(0 \ \mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1))$ nach dem Auslenkungsmuster einer Gammapunktsmode oder die zweifache Ableitung der dynamischen Matrix $D_{\alpha\alpha'}^2((-\mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1)$ nach zwei solchen Auslenkungen am Gammapunkt. Für die Ableitungen am Gammapunkt genügt beide Male eine $(1 \times 1 \times 1)$ -Superzelle, also die einfache Zelle des ungestörten Bravaisgitters.

Hier wurde, anders als etwa in der Arbeit [Deb99], die zweite Möglichkeit gewählt. Die Ausarbeitung dieses Formalismus würde, im Gegensatz zur Ableitung der Tensoren dritter Ordnung, auch die Rechnung für Phononen an anderen Punkten der Brillouinzone ermöglichen. Während nämlich in den $D_{\alpha\alpha'\alpha''}^3(\mathbf{q} \ \mathbf{q}' \ \mathbf{q}'')$ mit $\mathbf{q}' = \mathbf{q}_1$ und $\mathbf{q}'' = -\mathbf{q}_1$ der dritte Vektor zwingend $\mathbf{q} = 0$ sein muss, können durch zweimalige Ableitung der dynamischen Matrix $D_{\alpha\alpha'}^2((-\mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1)$ mit entsprechenden größeren Superzellen die Auslenkungsmuster auch für Phononenmoden mit $\mathbf{q} \neq 0$ beschrieben werden. Auch wenn solche Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden, sollte jedenfalls der theoretische Rahmen dafür entwickelt werden.

Die Anzahl der Elemente der dynamischen Tensoren vierter Ordnung, die tatsächlich durch einzelne Frozen-Phonon-Rechnungen bestimmt werden müssen, lässt sich durch Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften dieser Tensoren ganz wesentlich reduzieren.⁷ Deswegen sollen vor der Beschreibung der Rechenmethode zunächst diese Symmetrien besprochen werden.

6.3.1 Symmetrieeigenschaften der Tensoren

$$D^4(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0)$$

Die physikalisch realen Größen sind die Ortsraum-Kraftkonstanten vierter Ordnung, $\Phi_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^4(\mathbf{R}(\ell), \mathbf{R}(\ell'), \mathbf{R}(\ell''), \mathbf{R}(\ell'''))$. Die dynamischen Tensoren sind deren Fouriertransformierte,

$$\begin{aligned} D_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^4(\mathbf{q} \ \mathbf{q}' \ \mathbf{q}'' \ \mathbf{q}''') &= \sum_{\ell\ell'\ell''\ell'''} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^4(\mathbf{R}(\ell), \mathbf{R}(\ell'), \mathbf{R}(\ell''), \mathbf{R}(\ell''')) \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell)) \\ &\quad \times \exp(i \mathbf{q}' \cdot \mathbf{R}(\ell')) \exp(i \mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}(\ell'')) \exp(i \mathbf{q}''' \cdot \mathbf{R}(\ell''')). \end{aligned} \quad (6.57)$$

⁷Von $3^4 \cdot 2^4 = 1296$ für jeden Vektor \mathbf{q}_1 auf maximal 60 für die hier verwendeten Stützstellen eines $(3 \times 3 \times 3)$ -Netzes.

Aus dieser Definition erhält man wegen $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}(\ell) = n \cdot 2\pi$ unmittelbar die **Translationsinvarianz** der dynamischen Tensoren im reziproken Raum,

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}((\mathbf{q} + \mathbf{G})(\mathbf{q}' + \mathbf{G}')(\mathbf{q}'' + \mathbf{G}'')(\mathbf{q}''' + \mathbf{G}''')) = D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\mathbf{q} \ \mathbf{q}' \ \mathbf{q}'' \ \mathbf{q}'''). \quad (6.58)$$

Die dynamischen Tensoren vierter Ordnung können analog wie die dritter Ordnung als Ableitung der Energie nach vier periodischen Auslenkungen beschrieben werden. Aus dieser der Gleichung (6.43) entsprechenden Darstellung ist unmittelbar evident, dass die Tensoren invariant unter einer Permutation P der Ableitungen sind. Das entspricht der Symmetrie gegenüber einer simultanen **Permutation** aller Indizes:⁸

$$\begin{aligned} D_{\kappa(1)\kappa(2)\kappa(3)\kappa(4)}^4_{\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4)}(\mathbf{q}^{(1)} \ \mathbf{q}^{(2)} \ \mathbf{q}^{(3)} \ \mathbf{q}^{(4)}) &= \\ &= D_{\kappa(P(1))\kappa(P(2))\kappa(P(3))\kappa(P(4))}^4_{\alpha(P(1))\alpha(P(2))\alpha(P(3))\alpha(P(4))}(\mathbf{q}^{(P(1))} \ \mathbf{q}^{(P(2))} \ \mathbf{q}^{(P(3))} \ \mathbf{q}^{(P(4))}). \end{aligned} \quad (6.59)$$

Für die Tensoren $\mathbf{D}^4(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0)$ erhält man damit

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0) = D_{\kappa'\kappa\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha'\alpha\alpha''\alpha'''}((-\mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0). \quad (6.60)$$

Die **Zeit inversionssymmetrie** besagt, dass zu jedem Wellenvektor \mathbf{q} auch der entgegengesetzt laufende, $(-\mathbf{q})$, existiert. Da die Ortsraum-Kraftkonstanten reell und invariant unter der Zeitumkehr (also dem Übergang aller \mathbf{q} zu ihrem Negativen) sind, sieht man wiederum unmittelbar an der Definition (6.57), dass gilt

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}((-\mathbf{q}) \ (-\mathbf{q}') \ (-\mathbf{q}'') \ (-\mathbf{q}''')) = \left[D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\mathbf{q} \ \mathbf{q}' \ \mathbf{q}'' \ \mathbf{q}''') \right]^*, \quad (6.61)$$

beziehungsweise für den Spezialfall der $D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0)$

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}((-\mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0) = \left[D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0) \right]^*. \quad (6.62)$$

Hierin steht $[\dots]^*$ für die komplexe Konjugation.

⁸Deswegen kann auch in diesem und im folgenden Kapitel die Berechnung der Größen $\mathbf{D}^4(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0)$ diskutiert werden.

Aus der Invarianz der Kraftkonstanten gegenüber Translationen des gesamten Kristalls im Ortsraum folgt, dass für dynamische Tensoren beliebiger Ordnung für jedes auftretende Argument $\mathbf{q}^{(i)} = 0$ die Summation über den zugehörigen Basisindex $\kappa^{(i)}$ verschwindet (**akustische Summenregel**):

$$\sum_{\kappa^{(i)}} D_{\dots \alpha^{(i)} \dots}^n \left(\dots (\mathbf{q}^{(i)} = 0) \dots \right) = 0. \quad (6.63)$$

Daraus folgt für die hier betrachteten Tensoren

$$\begin{aligned} D_{\kappa \kappa' 1 1}^4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, 0, 0) &= -D_{\kappa \kappa' 1 2}^4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, 0, 0) \\ &= -D_{\kappa \kappa' 2 1}^4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, 0, 0) \\ &= D_{\kappa \kappa' 2 2}^4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, 0, 0). \end{aligned} \quad (6.64)$$

Damit genügt es also, die Tensoren für $(\kappa'' = 1, \kappa''' = 1)$ zu berechnen.

Aus (6.60) und (6.62) folgt

$$D_{\kappa \kappa' \kappa'' \kappa'''}^4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, 0, 0) = \left[D_{\kappa' \kappa \kappa'' \kappa'''}^4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, 0, 0) \right]^*$$

Daraus ergibt sich für alle $(\mathbf{q}_1, \alpha'', \alpha''', \kappa'', \kappa''')$, dass für $(\kappa = \kappa' = 1)$ und für $(\kappa = \kappa' = 2)$ die Tensoren $D_{\kappa \kappa' \dots}^4(\mathbf{q}_1, \dots)$ bezüglich (α, α') hermitesch sind,

$$D_{\kappa \kappa' \dots}^4(\mathbf{q}_1, \dots) = {}^t \left[D_{\kappa \kappa' \dots}^4(\mathbf{q}_1, \dots) \right]^*, \quad (6.65)$$

und damit insbesondere reelle Diagonalelemente besitzen, wohingegen die Tensoren $D_{1 2 \dots}^4(\mathbf{q}_1, \dots)$ und $D_{2 1 \dots}^4(\mathbf{q}_1, \dots)$ durch hermitesche Konjugation auseinander hervorgehen,⁹

$$D_{\kappa \kappa' \dots}^4(\mathbf{q}_1, \dots) = {}^t \left[D_{\kappa \kappa' \dots}^4(\mathbf{q}_1, \dots) \right]^*. \quad (6.66)$$

Dies trägt zu einer weiteren Reduktion der zu berechnenden unabhängigen Parameter bei.

⁹ ${}^t[\dots]$ steht hierbei für die Vertauschung der kartesischen Indizes α und α' .

Schließlich bleiben noch die Operationen der **Symmetriegruppe** des Kristalls. Diese sind im Allgemeinen von der Form (\mathbf{S}, \mathbf{f}) , wobei \mathbf{S} eine orthogonale Drehung und \mathbf{f} eine fraktionäre Translation beschreibt. Die Symmetriegruppe \mathcal{O}_h der NaCl-Struktur besteht nur aus symmorphen Operationen, das heißt es treten keine fraktionären Translationen auf.

Unter einer solchen Rotation \mathbf{S} des Gitters, im kartesischen Koordinatensystem dargestellt durch die (3×3) -Matrix $(S_{\alpha\beta})$, müssen die Ortsraum-Kraftkonstanten invariant sein. Notiert man die Atompositionen mit $\mathbf{R} = \mathbf{R}(\ell\kappa) = \mathbf{R}(\ell) + \boldsymbol{\tau}_\kappa$, so bedeutet dies für eine Symmetrieoperation

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}^4(\mathbf{S}\mathbf{R}, \mathbf{S}\mathbf{R}', \mathbf{S}\mathbf{R}'', \mathbf{S}\mathbf{R}''') &= \sum_{\beta\beta'\beta''\beta'''} S_{\alpha\beta} S_{\alpha'\beta'} S_{\alpha''\beta''} S_{\alpha'''\beta'''} \\ &\times \Phi_{\beta\beta'\beta''\beta'''}^4(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \mathbf{R}'''). \end{aligned} \quad (6.67)$$

Nun transformieren sich die Positionen \mathbf{R} gemäß

$$\mathbf{S}(\mathbf{R}) = \mathbf{S}(\mathbf{R}(\ell) + \boldsymbol{\tau}_\kappa) = \mathbf{S}\mathbf{R}(\ell) + \mathbf{S}\boldsymbol{\tau}_\kappa =: \mathbf{R}(S(\ell)) + \mathbf{S}\boldsymbol{\tau}_\kappa.$$

Im Allgemeinen liegt die rotierte Basisposition $\mathbf{S}\boldsymbol{\tau}_\kappa$ in einer anderen Elementarzelle als die ursprüngliche. Andererseits lässt sich jedem Element κ der Basis innerhalb dieser Basis ein Element $S(\kappa)$ zuordnen, auf welches es durch die Operation \mathbf{S} (unter Umständen in einer anderen Elementarzelle) abgebildet wird. Für die zweiatomige Basis der NaCl-Struktur ist für alle Drehungen \mathbf{S} und die beiden Basiselemente $\kappa = 1, 2$ $S(\kappa) = \kappa$.

Dann ist mit der Bezeichnung $\mathbf{R}_\kappa^S := \mathbf{S}\boldsymbol{\tau}_\kappa - \boldsymbol{\tau}_{S(\kappa)} = \mathbf{S}\boldsymbol{\tau}_\kappa - \boldsymbol{\tau}_\kappa$

$$\mathbf{S}(\mathbf{R}(\ell) + \boldsymbol{\tau}_\kappa) = \mathbf{R}(S(\ell)) + \mathbf{R}_\kappa^S + \boldsymbol{\tau}_\kappa =: \mathbf{R}(\tilde{\ell}_\kappa^S) + \boldsymbol{\tau}_\kappa. \quad (6.68)$$

Nun schreibt man für ein festes \mathbf{S} und feste $\kappa, \kappa', \kappa'', \kappa'''$ die Definition (6.57) für die rotierten Vektoren $\mathbf{S}\mathbf{q}$ aus und summiert dabei im Ortsraum über die Indizes $\tilde{\ell}_\kappa^S$. Unter Verwendung der Symmetrie der Ortsraum-Kraftkonstanten, Gleichung (6.67), und der Orthogonalität der Matrizen \mathbf{S} , $(\mathbf{S}\mathbf{q}) \cdot (\mathbf{S}\mathbf{R}) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}$, bleiben dann von den Phasenfaktoren $\exp(i(\mathbf{S}\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}(\tilde{\ell}_\kappa^S))$ die Ausdrücke $\exp(i(\mathbf{S}\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_\kappa^S)$ übrig:

$$\begin{aligned}
D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}((\mathbf{S}q)(\mathbf{S}q')(\mathbf{S}q'')(\mathbf{S}q''')) &= \sum_{\beta\beta'\beta''\beta'''} S_{\alpha\beta} S_{\alpha'\beta'} S_{\alpha''\beta''} S_{\alpha'''\beta'''} \\
&\times D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\beta\beta'\beta''\beta'''}(q q' q'' q''') \exp(i(\mathbf{S}q) \cdot \mathbf{R}_{\kappa}^S) \exp(i(\mathbf{S}q') \cdot \mathbf{R}_{\kappa'}^S) \\
&\times \exp(i(\mathbf{S}q'') \cdot \mathbf{R}_{\kappa''}^S) \exp(i(\mathbf{S}q''') \cdot \mathbf{R}_{\kappa'''}^S), \quad (6.69)
\end{aligned}$$

beziehungsweise für die $D^4(q_1 \ (-q_1) \ 0 \ 0)$:

$$\begin{aligned}
D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}((\mathbf{S}q_1) \ (-\mathbf{S}q_1) \ 0 \ 0) &= \sum_{\beta\beta'\beta''\beta'''} S_{\alpha\beta} S_{\alpha'\beta'} S_{\alpha''\beta''} S_{\alpha'''\beta'''} \\
&\times D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\beta\beta'\beta''\beta'''}(q_1 \ (-q_1) \ 0 \ 0) \exp(i(\mathbf{S}q_1) \cdot (\mathbf{R}_{\kappa}^S - \mathbf{R}_{\kappa'}^S)). \quad (6.70)
\end{aligned}$$

In den beiden Gleichungen (6.69) und (6.70) wurde auf der linken Seite wieder $S(\kappa) = \kappa$ benutzt.

Für die Rauminversion ergibt (6.70) insbesondere

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}((-q_1) \ q_1 \ 0 \ 0) = D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(q_1 \ (-q_1) \ 0 \ 0) \exp(-i q_1 \cdot (\mathbf{R}_{\kappa}^{\text{Inv}} - \mathbf{R}_{\kappa'}^{\text{Inv}}))$$

mit $\mathbf{R}_1^{\text{Inv}} = 0$ und $\mathbf{R}_2^{\text{Inv}} = -a_0(1,1,1)$.

6.3.2 Reduktion und Interpolation der $D^4(q_1 \ (-q_1) \ 0 \ 0)$

Ausgehend von den Symmetriebetrachtungen des vorangegangenen Abschnitts kann die Anzahl der für die Tensoren $D^4(q_1 \ (-q_1) \ 0 \ 0)$ zu berechnenden Parameter um mehrere Größenordnungen reduziert werden.

Die Tensoren $D^4(q_1 \ (-q_1) \ 0 \ 0)$ bilden einen abgeschlossenen Unterraum der allgemeinen dynamischen Tensoren vierter Ordnung. Die Interpolation der Tensoren in diesem Unterraum stellt dann ein zur Interpolation der harmonischen dynamischen Matrizen äquivalentes Problem dar, welches durch einfache Fouriertransformation bezüglich einer Ortsraumkoordinate $\mathbf{R}(\ell)$ bzw. einer Impulsraumkoordinate q_1 gelöst wird. Der Formalismus entspricht exakt dem für die Tensoren dritter Ordnung beschriebenen, mit den dort diskutierten Schwierigkeiten hinsichtlich des langreichweitigen Anteils der Wechselwirkungen.

	$\bar{\mathbf{q}}_i$	$w_{\bar{\mathbf{q}}_i}$
$\bar{\mathbf{q}}_0$	$(0 \ 0 \ 0)$	1
$\bar{\mathbf{q}}_1$	$(0 \ -\frac{2}{3} \ 0)$	6
$\bar{\mathbf{q}}_2$	$(-\frac{1}{3} \ 1 \ \frac{1}{3})$	12
$\bar{\mathbf{q}}_3$	$(\frac{1}{3} \ -\frac{1}{3} \ -\frac{1}{3})$	8

Tabelle 6.2: Stützstellen für die Fourierinterpolation der dynamischen Tensoren vierter Ordnung.

In dieser Arbeit wurden als Stützstellen für die Interpolation die \mathbf{q}_1 -Vektoren auf einem $3 \times 3 \times 3$ -Netz gewählt. In Tabelle 6.2 sind die vier im irreduziblen Teil der ersten Brillouinzone liegenden Vektoren $\bar{\mathbf{q}}_0, \dots, \bar{\mathbf{q}}_3$ dieses Netzes zusammen mit ihren relativen Gewichten angegeben.

Die Tensoren auf allen Stützstellen in der ersten Brillouinzone erhält man durch Rotation dieser vier Tensoren: Ist $\mathbf{q}_j = \mathbf{S}_j \bar{\mathbf{q}}_i$, so ist

$$D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4(\mathbf{q}_j \ (-\mathbf{q}_j) \ 0 \ 0) = \sum_{\beta\beta'\beta''\beta'''} (S_j)_{\alpha\beta} (S_j)_{\alpha'\beta'} (S_j)_{\alpha''\beta''} (S_j)_{\alpha'''\beta'''} \times D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4(\bar{\mathbf{q}}_i \ (-\bar{\mathbf{q}}_i) \ 0 \ 0) \exp\left(i \mathbf{q}_j \cdot \left(\mathbf{R}_{\kappa}^{S_j} - \mathbf{R}_{\kappa'}^{S_j}\right)\right).$$

Die Einträge der Tensoren $D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4(\bar{\mathbf{q}}_i \ (-\bar{\mathbf{q}}_i) \ 0 \ 0)$ müssen aufgrund der akustischen Summenregel (6.64) nur für $\kappa'' = \kappa''' = 1$ ausgewertet werden. Ebenso ergibt sich aus den Gleichungen (6.65) und (6.66), dass für $\kappa = \kappa' = 1$ und für $\kappa = \kappa' = 2$ nur die Einträge xx , xy , xz , yy , yz und zz in den Tensoren $D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4(\bar{\mathbf{q}}_i \dots)$ zu berechnen sind, und sich die Tensoren zu $(\kappa = 2, \kappa' = 1)$ aus denen zu $(\kappa = 1, \kappa' = 2)$ ergeben. Allerdings liefert die im nächsten Abschnitt beschriebene Methode jeweils die vollen (κ, κ') -Matrizen, so dass diese Symmetrien zur Korrektur möglicher numerischer Abweichungen benutzt werden können.

Eine weitere wesentliche Reduzierung der Parameter zu den kartesischen Indizes eines einzelnen Tensors erhält man aus der Punktgruppensymmetrie. Ist ein Vektor $\bar{\mathbf{q}}_i$ invariant unter einer Drehung \mathbf{S}_j , $\bar{\mathbf{q}}_i = \mathbf{S}_j \bar{\mathbf{q}}_i$, so erhält man für jede solche Symmetrie \mathbf{S}_j und jedes Paar (κ, κ') ein (81×81) -Gleichungssystem für die $81 = 3^4$ kartesischen Komponenten,

$$\begin{aligned}
D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4(\bar{\mathbf{q}}_i \ (-\bar{\mathbf{q}}_i \ 0 \ 0) &= \\
&= \sum_{\beta\beta'\beta''\beta'''} \left((S_j)_{\alpha\beta} (S_j)_{\alpha'\beta'} (S_j)_{\alpha''\beta''} (S_j)_{\alpha'''\beta'''} \exp \left(i \bar{\mathbf{q}}_i \cdot (\mathbf{R}_{\kappa}^{S_j} - \mathbf{R}_{\kappa'}^{S_j}) \right) \right) \\
&\quad \times D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4(\bar{\mathbf{q}}_i \ (-\bar{\mathbf{q}}_i \ 0 \ 0). \quad (6.71)
\end{aligned}$$

Für $\kappa = \kappa'$ sind die auftretenden Phasenfaktoren zwangsläufig eins. Die Auswertung der Gleichungssysteme liefert hier sogar zu jedem $\bar{\mathbf{q}}_i$ für alle (κ, κ') -Paare die gleichen Ergebnisse. Diese sind in Anhang D, zusammen mit weiteren Vereinfachungen, die aus der Permutationssymmetrie (bezüglich der dritten und vierten Koordinaten, $\binom{\alpha''}{\kappa''}$ und $\binom{\alpha'''}{\kappa'''}\bigr)$ und den Eigenschaften (6.65) und (6.66) resultieren, angegeben und bestimmen letztlich die durchzuführenden Frozen-Phonon-Rechnungen.

6.3.3 Frozen-Phonon-Berechnung der Parameter der Tensoren $D^4(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1 \ 0 \ 0)$

Die Frozen-Phonon-Berechnung der dynamischen Tensoren vierter Ordnung folgt der Methode, die in der Arbeit [Bir96] für die entsprechenden Tensoren dritter Ordnung verwendet wurde.

Dazu geht man aus von den Ortsraum-Kraftkonstanten zweiter Ordnung,

$$\Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha}(\ell\kappa) \partial u_{\alpha'}(\ell'\kappa')} \right|_{\mathbf{u} \equiv 0}. \quad (6.72)$$

Nun stört man den Kristall durch Ionenauslenkungen $\boldsymbol{\xi} = \{\xi_{\alpha}(\ell\kappa)\}$ und entwickelt die Kraftkonstanten zweiter Ordnung in eine Taylor-Reihe in diesen Auslenkungen:

$$\begin{aligned}
\Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell')[\boldsymbol{\xi}] &= \Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') + \sum_{\alpha''\ell''\kappa''} \frac{\partial}{\partial u_{\alpha''}(\ell''\kappa'')} \Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') \Big|_{\mathbf{u} \equiv 0} \xi_{\alpha''}(\ell''\kappa'') \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha''\ell''\kappa'' \\ \alpha'''\ell'''\kappa'''}} \frac{\partial^2}{\partial u_{\alpha''}(\ell''\kappa'') \partial u_{\alpha'''}(\ell'''\kappa''')} \Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') \Big|_{\mathbf{u} \equiv 0} \\
&\quad \times \xi_{\alpha''}(\ell''\kappa'') \xi_{\alpha'''}(\ell'''\kappa''') \\
&= \Phi_{\kappa\kappa'}^2(\ell, \ell') + \sum_{\alpha''\ell''\kappa''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''}^3(\ell, \ell', \ell'') \xi_{\alpha''}(\ell''\kappa'') \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha''\ell''\kappa'' \\ \alpha'''\ell'''\kappa'''}} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4(\ell, \ell', \ell'', \ell''') \xi_{\alpha''}(\ell''\kappa'') \xi_{\alpha'''}(\ell'''\kappa'''). \quad (6.73)
\end{aligned}$$

Für die entsprechenden dynamischen Tensoren,

$$D_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) = \sum_{\ell\ell'} \Phi_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}(\ell, \ell') \exp(-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell')),$$

erhält man daraus

$$\begin{aligned} D_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}] &= \\ &= \sum_{\ell\ell'} \Phi_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}(\ell, \ell') \exp(-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell')) \\ &\quad + \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha''\ell''\kappa''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''}^3_{\alpha\alpha'\alpha''}(\ell, \ell', \ell'') \exp(-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell')) \xi_{\alpha''}(\ell''\kappa'') \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha''\ell''\ell'''\kappa'''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\ell, \ell', \ell'', \ell''') \exp(-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell')) \\ &\quad \times \xi_{\alpha''}(\ell''\kappa'') \xi_{\alpha'''}(\ell'''\kappa'''). \end{aligned} \quad (6.74)$$

Der erste Term entspricht dem dynamischen Tensor zweiter Ordnung des ungestörten Kristalls, $D_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1)$ (also bis auf Massenfaktoren der dynamischen Matrix $\mathbf{D}(\mathbf{q}_1)$). Betrachtet man nun zwei Auslenkungsmuster $\boldsymbol{\xi} = \{\xi_{\alpha}(\ell\kappa)\}$ und $(-\boldsymbol{\xi}) = \{-\xi_{\alpha}(\ell\kappa)\}$ und addiert die beiden entsprechenden Ausdrücke (6.74), so verschwindet der Term dritter Ordnung, und man erhält

$$\begin{aligned} D_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}] + D_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) [-\boldsymbol{\xi}] &= \\ &= 2 D_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) \\ &\quad + \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha''\ell''\ell'''\kappa'''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\ell, \ell', \ell'', \ell''') \exp(-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell')) \\ &\quad \times \xi_{\alpha''}(\ell''\kappa'') \xi_{\alpha'''}(\ell'''\kappa'''). \end{aligned} \quad (6.75)$$

Definiert man nun

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}] &:= D_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}] + D_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) [-\boldsymbol{\xi}] \\ &\quad - 2 D_{\kappa\kappa'}^2_{\alpha\alpha'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) \end{aligned} \quad (6.76)$$

und vergleicht diesen Ausdruck mit der Definition der betrachteten dynamischen Tensoren vierter Ordnung,

$$\begin{aligned}
D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}((-q_1) \ q_1 \ (-q) \ q) &= \\
&= \sum_{\ell\ell'\ell''\ell'''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\ell, \ell', \ell'', \ell''') \exp(-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell')) \\
&\quad \times \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell'')) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell''')), \quad (6.77)
\end{aligned}$$

so sieht man, dass man aus der Berechnung der $\mathcal{D}_{\kappa\kappa'}^4_{\alpha\alpha'}((-q_1) \ q_1) [\xi]$ gerade die dynamischen Tensoren vierter Ordnung erhält, wenn man durch die Auslenkungsmuster $\{\xi_\alpha(\ell\kappa)\}$ die periodischen Auslenkungen $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\ell))$ in einer entsprechenden Supperzelle geometrie beschreibt. Für Gammapunktsmoden entspricht das gerade einer Verschiebung der Basisatome in der ungestörten Elementarzelle, das heißt dass hier die $\xi_\alpha(\kappa)$ nicht vom Zellindex ℓ abhängen. Für diesen Fall vereinfacht sich die Definition des dynamischen Tensors zu

$$\begin{aligned}
D_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}((-q_1) \ q_1 \ 0 \ 0) &= \\
&= \sum_{\ell\ell'\ell''\ell'''} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\ell, \ell', \ell'', \ell''') \exp(-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell)) \exp(i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}(\ell')). \quad (6.78)
\end{aligned}$$

Dann müssen die $\xi_\alpha(\kappa)$ so bestimmt werden, dass die Summation über die jeweils dritten und vierten kartesischen Indizes und Basisindizes in (6.75) den gewünschten Teil des dynamischen Tensors vierter Ordnung ergibt. Das ist erfüllt, wenn gilt

$$\sum_{\substack{\alpha_3\alpha_4 \\ \kappa_3\kappa_4}} \Phi_{\kappa\kappa'\kappa_3\kappa_4}^4_{\alpha\alpha'\alpha_3\alpha_4}(\ell, \ell', \ell'', \ell''') \xi_{\alpha_3}(\kappa_3) \xi_{\alpha_4}(\kappa_4) = \Phi_{\kappa\kappa'\kappa''\kappa'''}^4_{\alpha\alpha'\alpha''\alpha'''}(\ell, \ell', \ell'', \ell''').$$

Nach den oben beschriebenen Symmetriebetrachtungen benötigt man nur die Tensoren für $\kappa'' = \kappa''' = 1$. Die Terme für $\alpha'' = \alpha'''$ erhält man aus den Auslenkungen

$$\xi_\alpha^{(I)}(\kappa) = \xi_0 \cdot \delta_{\alpha, \alpha''} \cdot \delta_{\kappa, 1}. \quad (6.79)$$

Dann ist

$$\xi_{\alpha_3}^{(I)}(\kappa_3) \cdot \xi_{\alpha_4}^{(I)}(\kappa_4) = \xi_0^2 \cdot \delta_{\alpha_3, \alpha''} \delta_{\alpha_4, \alpha''} \cdot \delta_{\kappa_3, 1} \delta_{\kappa_4, 1},$$

also

$$\frac{1}{\xi_0^2} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}_{\kappa\kappa'}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1) \left[\boldsymbol{\xi}^{(\text{I})} \right] = D_{\alpha\alpha'}^4_{\kappa\kappa'11}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0). \quad (6.80)$$

Die Ableitungen nach zwei verschiedenen kartesischen Indizes sind etwas komplizierter zu berechnen: Mit dem Auslenkungsmuster

$$\xi_{\alpha}^{(\text{IIa})}(\kappa) = \xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,\alpha''} + \delta_{\alpha,\alpha'''}) \cdot \delta_{\kappa,1} \quad (6.81)$$

hat man

$$\begin{aligned} \xi_{\alpha_3}^{(\text{IIa})}(\kappa_3) \cdot \xi_{\alpha_4}^{(\text{IIa})}(\kappa_4) &= \xi_0^2 \cdot \left(\delta_{\alpha_3,\alpha''} \delta_{\alpha_4,\alpha''} + \delta_{\alpha_3,\alpha''} \delta_{\alpha_4,\alpha'''} \right. \\ &\quad \left. + \delta_{\alpha_3,\alpha'''} \delta_{\alpha_4,\alpha''} + \delta_{\alpha_3,\alpha'''} \delta_{\alpha_4,\alpha'''} \right) \cdot \delta_{\kappa_3,1} \delta_{\kappa_4,1}. \end{aligned}$$

Dann führt die Berechnung von $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}_{\kappa\kappa'}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1) \left[\boldsymbol{\xi}^{(\text{IIa})} \right]$ zu einer Summe aus vier Einträgen des dynamischen Tensors vierter Ordnung zu vier Paaren kartesischer Koordinaten,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi_0^2} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}_{\kappa\kappa'}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1) \left[\boldsymbol{\xi}^{(\text{IIa})} \right] &= \\ &= D_{\alpha\alpha'}^4_{\kappa\kappa'11}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0) + D_{\alpha\alpha'}^4_{\kappa\kappa'11}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0) \\ &\quad + D_{\alpha\alpha'}^4_{\kappa\kappa'11}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0) + D_{\alpha\alpha'}^4_{\kappa\kappa'11}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0). \end{aligned} \quad (6.82)$$

Analog erhält man mit den Auslenkungen

$$\xi_{\alpha}^{(\text{IIb})}(\kappa) = \xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,\alpha''} - \delta_{\alpha,\alpha'''}) \cdot \delta_{\kappa,1} \quad (6.83)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi_0^2} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}_{\kappa\kappa'}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1) \left[\boldsymbol{\xi}^{(\text{IIb})} \right] &= \\ &= D_{\alpha\alpha'}^4_{\kappa\kappa'11}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0) - D_{\alpha\alpha'}^4_{\kappa\kappa'11}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0) \\ &\quad - D_{\alpha\alpha'}^4_{\kappa\kappa'11}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0) + D_{\alpha\alpha'}^4_{\kappa\kappa'11}((- \mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1 \ 0 \ 0). \end{aligned} \quad (6.84)$$

Mit den Gleichungen (6.80), (6.82) und (6.84) erhält man alle benötigten Einträge der dynamischen Tensoren vierter Ordnung zu $(\mathbf{q}_1 \ (-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0)$ (oder beliebigen Permutationen davon) aus der Berechnung der dynamischen Matrizen zu den gestörten Geometrien $(\boldsymbol{\xi})$ und $(-\boldsymbol{\xi})$ und der entsprechenden ungestörten dynamischen Matrix. Die zu betrachtenden Auslenkungsmuster und die Zusammenhänge der erhaltenen Matrizen $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(\kappa\kappa')}((-\mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}]$ mit den Parametern der dynamischen Tensoren für die Stützstellen $\bar{\mathbf{q}}_i$ sind im Anhang D angegeben.

Eine solche Rechnung liefert immer die vollen Matrizen zu den Indizes (α, α') und (κ, κ') . Damit sind die durch die Symmetrieeigenschaften reduzierten Gleichungssysteme zur Berechnung der Parameter überbestimmt. Dies kann durch Bildung von Mittelwerten zur Reduzierung numerischer Ungenauigkeiten benutzt werden. Wichtig ist weiterhin, auch die ungestörten Matrizen in derselben verringerten Symmetrie zu berechnen wie die gestörten. Dazu wurde zusätzlich zu den dynamischen Matrizen für die um $\boldsymbol{\xi}$ und $-\boldsymbol{\xi}$ verschobenen Basispositionen die für die infinitesimalen Auslenkungen $\boldsymbol{\xi}_\varepsilon$ und $-\boldsymbol{\xi}_\varepsilon$, welche in dieselben Richtungen wie $\boldsymbol{\xi}$ bzw. $-\boldsymbol{\xi}$ zeigen, berechnet. Der Mittelwert dieser beiden dynamischen Matrizen wurde jeweils als ungestörte Matrix verwendet. Damit sind für ein Auslenkungsmuster vier gestörte dynamische Matrizen zu berechnen. Durch die geringere Symmetrie ist der numerische Aufwand hierfür jeweils etwa um eine Größenordnung höher als für die ungestörten Matrizen.

Die Bildung der numerischen Ableitungen $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(\kappa\kappa')}((-\mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}]$ führt einen zusätzlichen Parameter ξ_0 ein, bezüglich dessen die Konvergenz der Rechnungen geklärt werden muss. Daneben ist auch die Konvergenz bezüglich der beiden weiteren wesentlichen Konvergenzparameter, der Abschneideenergie E_{cut} der Ebene-Wellenentwicklung und der Anzahl der speziellen Punkte im \mathbf{k} -Raum, zu untersuchen. Dies geschah jeweils für $\mathbf{q}_1 = (0 \ 0 \ 0) = \Gamma$ und $\mathbf{q}_1 = (0 \ 0 \ 1) = X$. Berechnet wurden dazu nicht die tatsächlichen Tensoren vierter Ordnung, sondern die numerischen Ableitungen $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(\kappa\kappa')}((-\mathbf{q}_1) \ \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}]$.

Zunächst sei die Konvergenz mit dem Wert ξ_0 der Auslenkungen betrachtet; ξ_0 ist dabei immer in Einheiten der kubischen Gitterkonstante a_0 angegeben.

Abbildung 6.6 zeigt stellvertretend die Ergebnisse für die größten Einträge der zweimaligen Ableitung nach einer Auslenkung des Atoms $\kappa = 1$ in z -Richtung für $\mathbf{q}_1 = (001)$ (entsprechend (6.79)), Abbildung 6.7 für eine Auslenkung in x -Richtung und eine zweite in y -Richtung (Gleichung (6.81)) für $\mathbf{q}_1 = (0 \ 0 \ 0)$. In den Legenden sind jeweils die Indizes (κ, κ') und (α, α') notiert. Die Rechnungen wurden immer auf 28 speziellen Punkten und bei $E_{\text{cut}} = 20$ Ryd durchgeführt. Man sieht, dass im Bereich großer ξ_0 auch die anharmonischen Beiträge höherer Ordnungen zunehmend beitragen; die Definition (6.76) ergibt genau genommen erst im Grenzfall $\xi_0 \rightarrow 0$

die isolierte vierte Ableitung der Energie (bzw. die zweite Ableitung der harmonischen dynamischen Matrix). Für sehr kleine ξ_0 zerstören andererseits numerische Ungenauigkeiten die Konvergenz. Zwischen diesen beiden Bereichen ergibt sich ein Konvergenzplateau, innerhalb dessen der Parameter ξ_0 zu wählen ist.

Diese Untersuchung ergab insbesondere auch, dass, verglichen mit der Berechnung ungestörter dynamischer Matrizen, das Konvergenzkriterium im Störungszyklus schärfer gewählt werden muss, wenn aus den gestörten dynamischen Matrizen numerische Ableitungen gebildet werden sollen. Die fett eingezeichneten Linienstücke zeigen das Verhalten für eine um zwei Zehnerpotenzen erhöhte Genauigkeit der Konvergenz der Störungsrechnung. Man sieht, dass diese Verfeinerung dazu führt, dass für kleine Auslenkungen ($\xi_0 < 0,005a_0$), also gerade in dem Bereich, in dem die Konvergenz für die zweite Ableitung der dynamischen Matrizen stabil wird, der Einfluss numerischer Fehler erst für wesentlich kleinere ξ_0 einsetzt. Die Testrechnungen für andere Auslenkungsmuster ergeben ein vergleichbares Bild. Damit wurde der

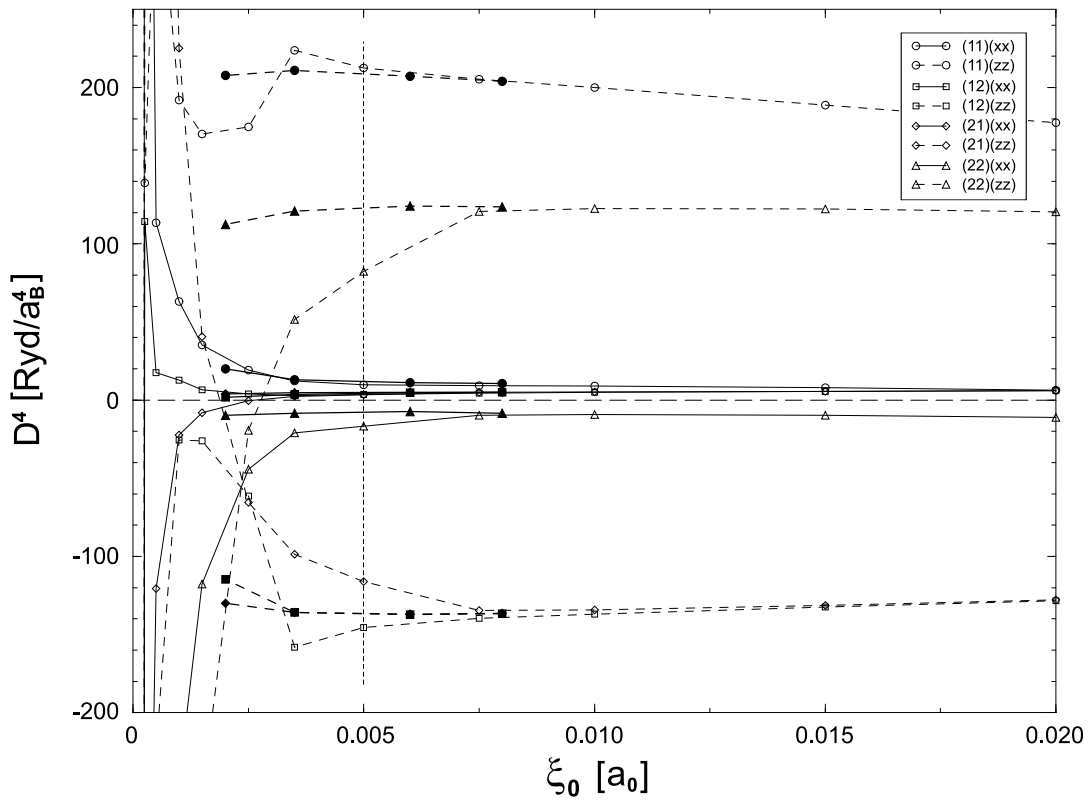


Abbildung 6.6: Konvergenzverhalten ausgewählter Einträge des dynamischen Tensors vierter Ordnung $\mathbf{D}^4(\mathbf{X} \mathbf{X} \Gamma \Gamma)$ in Abhängigkeit vom Betrag ξ_0 der Auslenkungsmuster. Der verwendete Wert $\xi_0 = 0,005 a_0$ ist eingezeichnet. Fette Linien: Höhere Konvergenzgenauigkeit in der Berechnung der gestörten dynamischen Matrizen.

Parameter ξ_0 für die weiteren Rechnungen zu $\xi_0 = 0,005 a_0$ festgelegt. Im Vergleich mit den entsprechenden Untersuchungen zur Konvergenz der dynamischen Tensoren dritter Ordnung aus einer einfachen Ableitung der dynamischen Matrizen in [Bir96] zeigen die hier berechneten zweiten Ableitungen ein deutlich weniger gut ausgebildetes Konvergenzplateau. Eine weitere Erhöhung der Genauigkeit bei der Berechnung der gestörten dynamischen Matrizen würde unter Umständen zu einem besser ausgebildeten Plateau im Bereich unterhalb von $0,004 a_0$ führen und die Verwendung eines noch kleineren ξ_0 erlauben. Der damit verbundene hohe Rechenaufwand verbietet dies allerdings jedenfalls mit dem hier verwendeten Störungscode. Damit muss man von einem Fehler zwischen $\pm 5\%$ und $\pm 10\%$ in den Einträgen der dynamischen Tensoren ausgehen.

Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch die Konvergenz von Einträgen des Tensors $D^4(XX\Gamma\Gamma)$ für das Auslenkungsmuster $(\xi_0, \xi_0, 0)$ des ersten Basisatoms. Die Rechnungen wurden mit $\xi_0 = 0,008 a_0$ durchgeführt, um sicher nicht in den Bereich numerischer Fehler zu geraten. Andere Auslenkungsmuster und Rechnungen für $\mathbf{q}_1 = (0\ 0\ 0)$ liefern wieder vergleichbare Bilder. Damit wurde E_{cut} zu 20 Ryd festgelegt. Auch wenn man für größere Energien, insbesondere für die Einträge mit

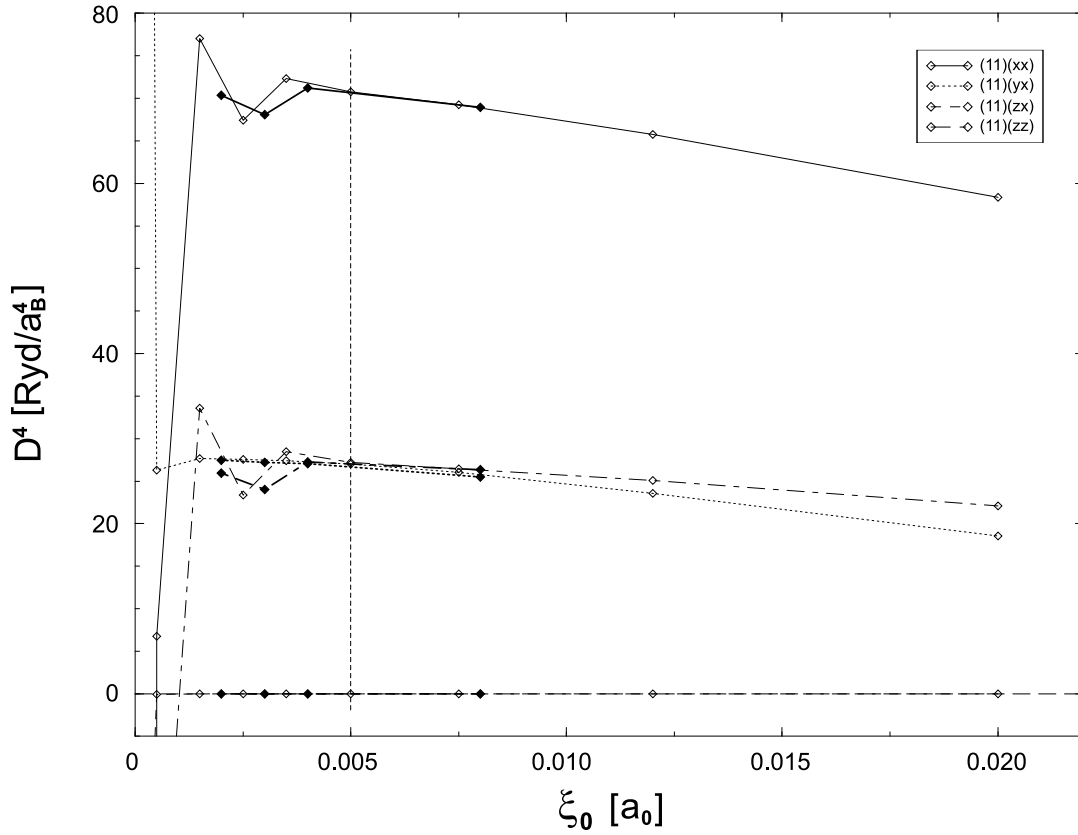


Abbildung 6.7: Wie Abbildung 6.6, für den Tensor $D^4(\Gamma\Gamma\Gamma\Gamma)$.

den größten Beträgen, noch leichte Veränderungen sieht, ist die Variation in diesem Bereich nirgendwo größer als $\pm 5\%$.

Bei der Wahl der verwendeten speziellen Punkte hat man wenig Freiheit. Mit dem $3 \times 3 \times 3$ -Netz von Vektoren \mathbf{q}_1 kommen unter der Nebenbedingung eines vom Gamma-punkt weg verschobenen Netzes, das auch die Zonenrandpunkte nicht beinhalten soll, nur ein $6 \times 6 \times 6$ -Netz oder dessen Verfeinerungen, welche aber numerisch nicht mehr traktabel sind, infrage. Zur Absicherung der Verwendung dieses $6 \times 6 \times 6$ -Netzes wurde für den Tensor $\mathbf{D}^4(\mathbf{X} \ \mathbf{X} \ \Gamma \ \Gamma)$, das Auslenkungsmuster $(0, 0, \xi_0)$ und geradzahlige Netze das Konvergenzverhalten untersucht. Das Ergebnis, Abbildung 6.9, zeigt, dass auch hier noch Abweichungen von mehreren Prozent auftreten; in diesem Fall aber vor allem für die Beiträge von kleinerem Betrag.

Insgesamt muss man also für die berechneten Tensorelemente der dynamischen Tensoren $\mathbf{D}^4(\mathbf{q}_1(-\mathbf{q}_1) \ 0 \ 0)$ von Fehlern um zehn Prozent ausgehen.

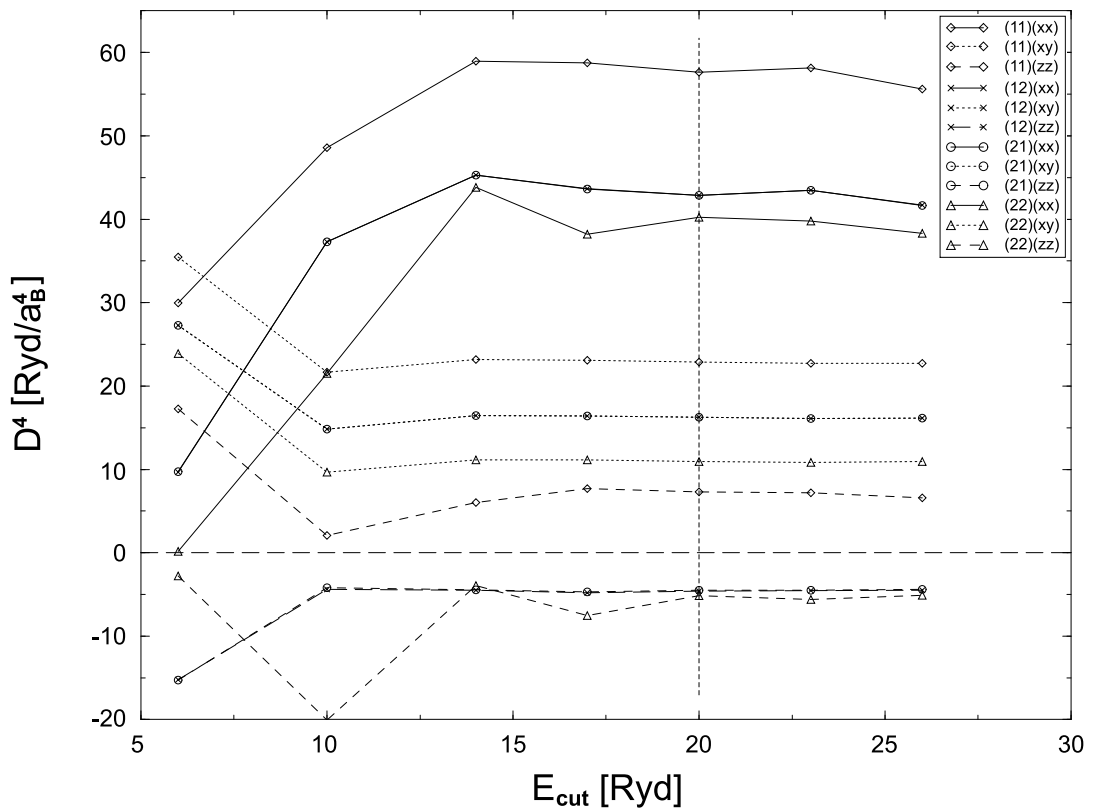


Abbildung 6.8: Konvergenzverhalten ausgewählter Einträge des dynamischen Tensors vierter Ordnung $\mathbf{D}^4(\mathbf{X} \ \mathbf{X} \ \Gamma \ \Gamma)$ in Abhängigkeit von der Abschneideenergie E_{cut} .

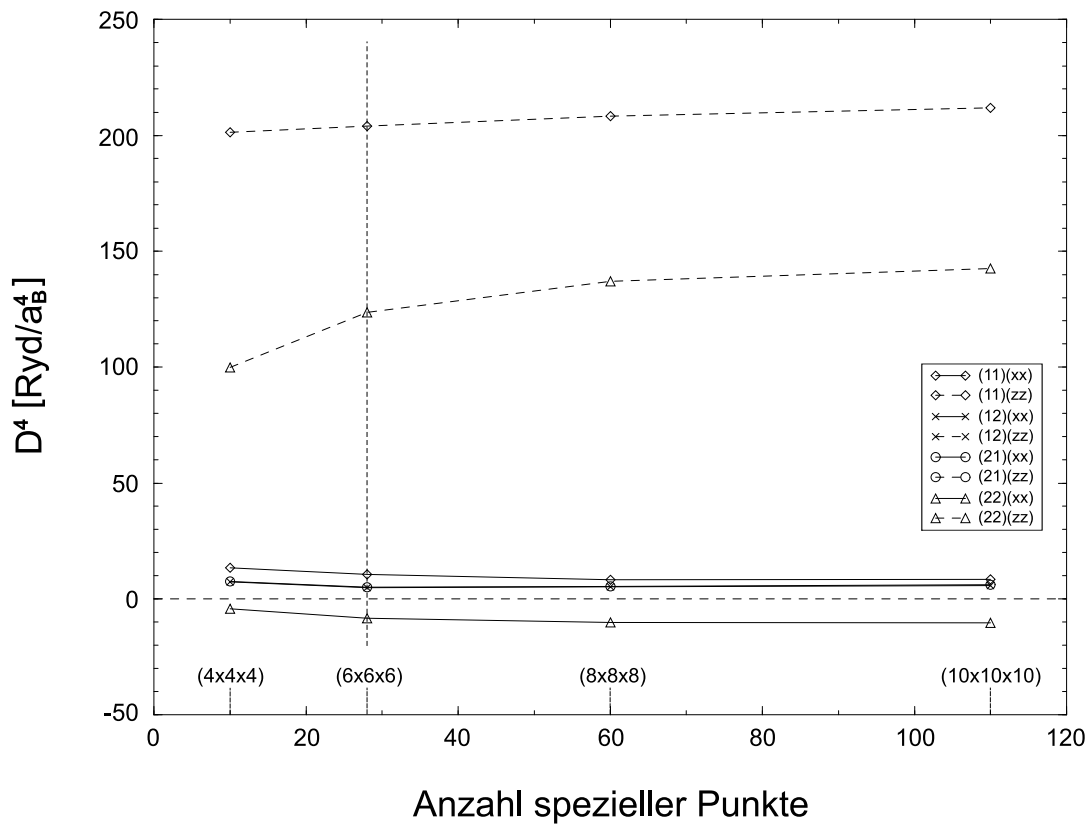


Abbildung 6.9: Wie Abbildung 6.8, für die Konvergenz mit der Anzahl spezieller Punkte.

6.4 Ergebnisse: Temperaturabhängige Linienverschiebungen am Gammapunkt in SnTe

In diesem Abschnitt sollen die Beiträge des Loop- und des Bubble-Diagramms (Gleichung (6.36)) zum Realteil der Selbstenergie $\Delta(0 jj', \Omega)$ für die kubische Hochtemperaturphase von SnTe ausgewertet werden. Daraus erhält man die durch anharmonische Effekte in niedrigster Ordnung der Anharmonizität hervorgerufene Verschiebung der Frequenzen bzw. Energien der optischen Moden am Gammapunkt.

Der (frequenzunabhängige) Beitrag des Loop-Diagramms ist

$$\Delta_{\text{Loop}}(0 jj') = \frac{12}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}_1 j_1} V_4 \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathbf{q}_1 & (-\mathbf{q}_1) \\ j & j' & j_1 & j_1 \end{pmatrix} (2n_1 + 1), \quad (6.85)$$

der des Bubble-Diagramms

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{Bubble}}(0 jj', \Omega) &= -\frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \\ j_1 j_2}} V_3 \begin{pmatrix} 0 & (-\mathbf{q}_1) & (-\mathbf{q}_2) \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} V_3 \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{q}_1 & \mathbf{q}_2 \\ j' & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \\ &\times \left[(n_1 + n_2 + 1) \left(\left(\frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + \Omega} \right)_{\text{P}} + \left(\frac{1}{\omega_1 + \omega_2 - \Omega} \right)_{\text{P}} \right) \right. \\ &\quad \left. + (n_2 - n_1) \left(\left(\frac{1}{\omega_1 - \omega_2 + \Omega} \right)_{\text{P}} + \left(\frac{1}{\omega_1 - \omega_2 - \Omega} \right)_{\text{P}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.86)$$

Zunächst müssen einige technische Details geklärt werden. Die beiden Terme (6.85) und (6.86) sind im Wesentlichen Summationen über Phononenmoden $(\mathbf{q}j)$ bzw. Paare davon. Wie in den vorangehenden Abschnitten beschrieben, wurden die entsprechenden dynamischen Tensoren dritter und vierter Ordnung auf vollständigen Sätzen von Stützstellen berechnet. Davon ausgehend können sie auf beliebig feine Netze von Vektoren \mathbf{q}_1 bzw. Paaren $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ interpoliert werden. Damit erhält man schließlich (mit den ebenso fourierinterpolierten Eigenvektoren und Frequenzen der jeweiligen Phononenmoden) auch die Phonon-Kopplungskoeffizienten dritter und vierter Ordnung auf beliebigen (\mathbf{q}_1) - bzw. $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ -Netzen.

Damit ist zunächst die Konvergenz der Summen (6.85) und (6.86) bezüglich der Dichte dieser Netze zu untersuchen. Hierzu wurde $\Delta_{\text{Loop}}(0jj')$ bei Summation über die interpolierten Kopplungskoeffizienten $V_4 \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathbf{q}_1 & (-\mathbf{q}) \\ j & j' & j_1 & j_1 \end{pmatrix}$ auf 512 ($8 \times 8 \times 8$), 1728 ($12 \times 12 \times 12$), 4096 ($16 \times 16 \times 16$), 8000 ($20 \times 20 \times 20$) und 10648 ($22 \times 22 \times 22$) Vektoren \mathbf{q}_1 berechnet. Das Ergebnis zeigt Abbildung 6.10. Dargestellt ist der (von den Besetzungszahlen $n_1 = n(\mathbf{q}_1 j_1; T)$ herrührende) Temperaturverlauf der Diagonalelemente von $\Delta_{\text{Loop}}(0jj')$ für die optischen Moden am Gammapunkt. Alle Off-Diagonalelemente sind um drei bis vier Größenordnungen kleiner.

Man sieht, “dass man nichts sieht”: Die Ergebnisse liegen für alle verwendeten Netze quasi übereinander. Nur für das kleinste verwendete Netz mit 512 Punkten kann man in der Vergrößerung (Inset) eine kleine Abweichung erkennen. In allen weiteren Rechnungen wurde das ($16 \times 16 \times 16$)-Netz mit 4096 Vektoren verwendet, damit kann diese Brillouinzoneintegration als vollständig konvergiert betrachtet werden.

Bei der Berechnung des Beitrags des Bubble-Diagramms ist der Hauptwert $(\frac{1}{x})_{\text{P}}$ auszuwerten. Dafür wurde der auch in [Barr74] angegebene Ausdruck $(\frac{1}{x})_{\text{P}} \simeq \frac{x}{x^2 + \varepsilon_{\text{P}}^2}$,

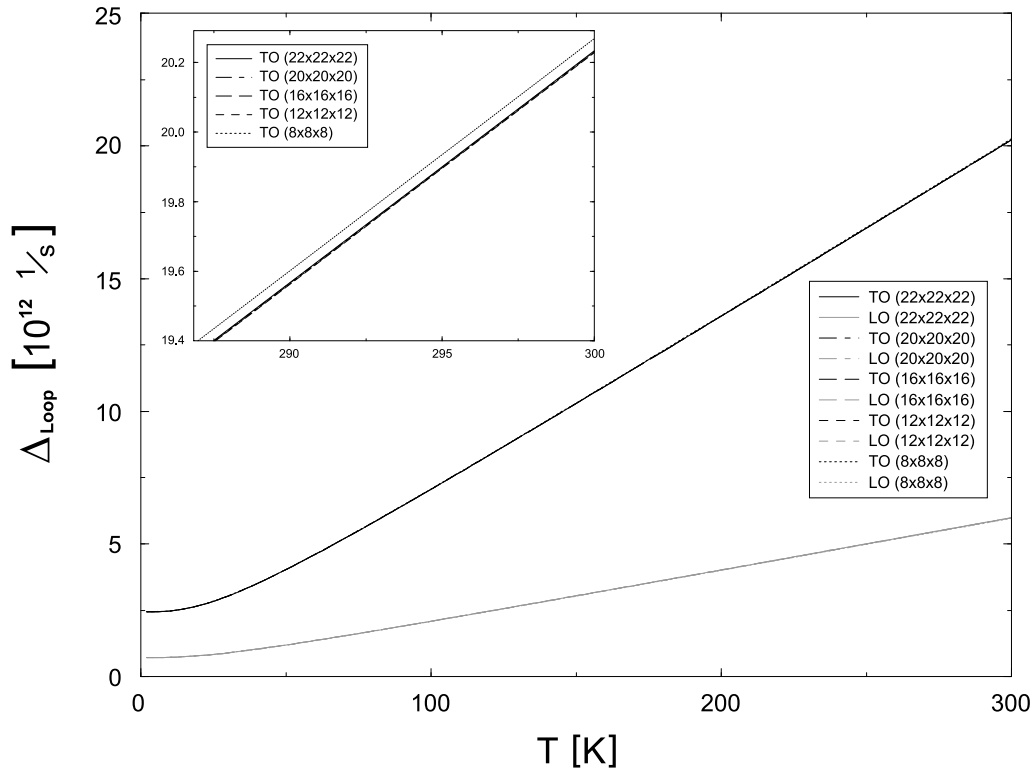


Abbildung 6.10: Temperaturverlauf der Diagonalelemente des Beitrags $\Delta_{\text{Loop}}(0jj')$ zur Linienverschiebung für verschieden große Netze in der \mathbf{q}_1 -Summation.

mit einem kleinen, aber endlichen ε_P , verwendet. Die entsprechende Darstellung der Delta-Funktion wäre $\delta(x) \simeq \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon_P}{x^2 + \varepsilon_P^2}$.

In (6.86) treten Terme der Form $\left(\frac{1}{\omega_1 \pm \omega_2 \pm \Omega} \right)_P$ auf. Deshalb wurde ε_P in den Rechnungen relativ zu den ω_i festgelegt als $\varepsilon_P = \varepsilon_0 \cdot \max(\omega_i)$ mit einem absoluten Parameter ε_0 . Abbildung 6.11 zeigt für verschiedene Werte von ε_0 den Verlauf des Diagonalelements von $\Delta_{\text{Bubble}}(0jj', \Omega)$ für die TO-Zweige in Abhängigkeit von der Frequenz Ω bei einer Temperatur von $T = 100$ K. Das Inset ist eine Vergrößerung des Bereichs um $\Omega = 40 \cdot 10^{12} \frac{1}{s}$. Für sehr kleine Werte ($\varepsilon_0 = 1 \cdot 10^{-3}$, in der Abbildung grau dargestellt) erhält man starke Fluktuationen, die daher rühren, dass die einzelnen Punkte des diskreten \mathbf{q} -Netzes abgerastert werden, wohingegen zu große Werte ($\varepsilon_0 = 5 \cdot 10^{-2}$, durchgezogene Linie) eine zu starke "Verschmierung" bewirken. Der gezeigte Graph wurde unter Verwendung des $(16 \times 16 \times 16)$ -Netzes berechnet. Auch die Verwendung eines noch größeren Satzes von \mathbf{q} -Vektoren ändert am Ergebnis nichts. Als vernünftige Wahl für ε_0 erhält man damit $\varepsilon_0 = 2 \cdot 10^{-2}$.

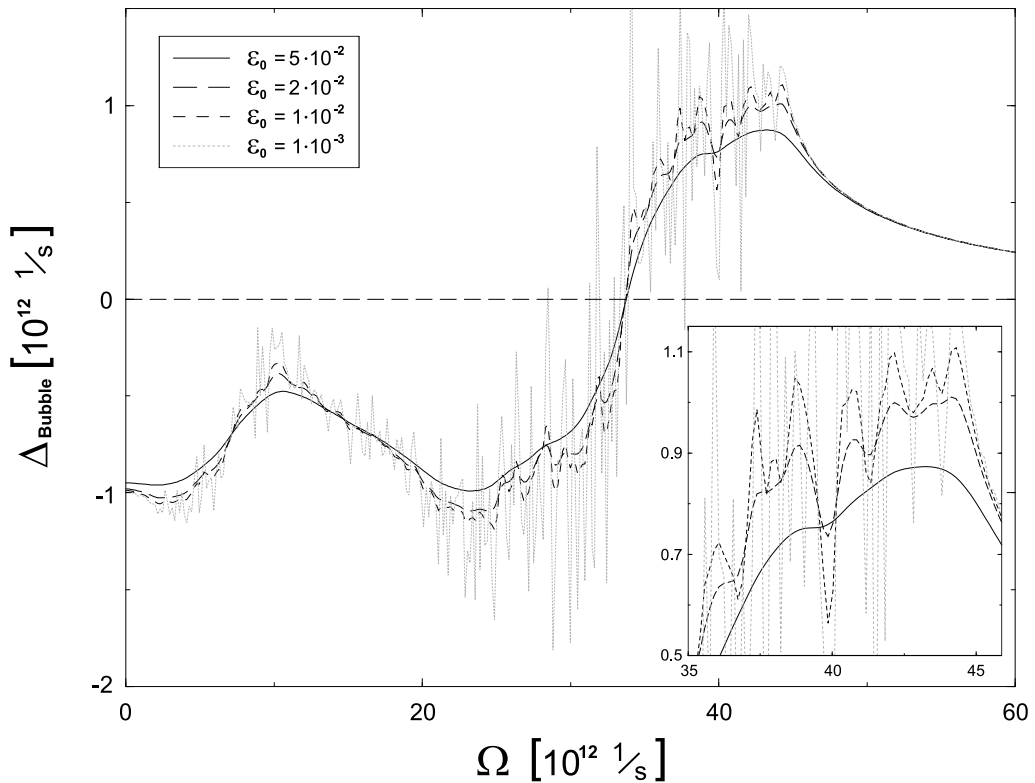


Abbildung 6.11: Frequenzabhängiger Beitrag des Bubble-Diagramms zur Linienverschiebung der TO-Moden am Gammapunkt bei $T = 100$ K, berechnet mit unterschiedlichen Parametern ε_0 für die Auswertung der Hauptwerte $(1/x)_P$.

Mit diesem Parameter wurde nun die Konvergenz der $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ -Summation für den Beitrag des Bubble-Diagramms zur Linienverschiebung untersucht. Ausgewertet wurde $\Delta_{\text{Bubble}}(0jj', \Omega)$ wieder bei $T = 100$ K, mit denselben Netzen für \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 wie oben bei der Berechnung des Loop-Diagramms beschrieben. Auch hier treten nur die Diagonalelemente auf; die Einträge für die TO-Moden sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Das Inset zeigt wieder eine Ausschnittsvergrößerung, hier von dem Bereich um $\Omega = 25 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{s}}$. Die Betrachtung zeigt, dass für die Berechnung dieses Beitrags mindestens das $(16 \times 16 \times 16)$ -Netz zu benutzen ist; dieses wurde für die folgenden Rechnungen gewählt.

Neben diesen beiden Beiträgen muss in niedrigster Ordnung noch ein dritter Effekt berücksichtigt werden, der Einfluss der thermischen Ausdehnung auf die Phononenfrequenzen. Dieser Beitrag kann aus den Grüneisenparametern γ_{qj} und der thermischen Ausdehnung $\alpha(T)$ des Kristalls berechnet werden; für kubische Systeme erhält man den Ausdruck ([Deb99])

$$\Delta_{\text{th}} = \omega_0(\mathbf{q}j) \left[\exp \left(-3\gamma_{qj} \int_0^T dT' \alpha(T') \right) - 1 \right].$$

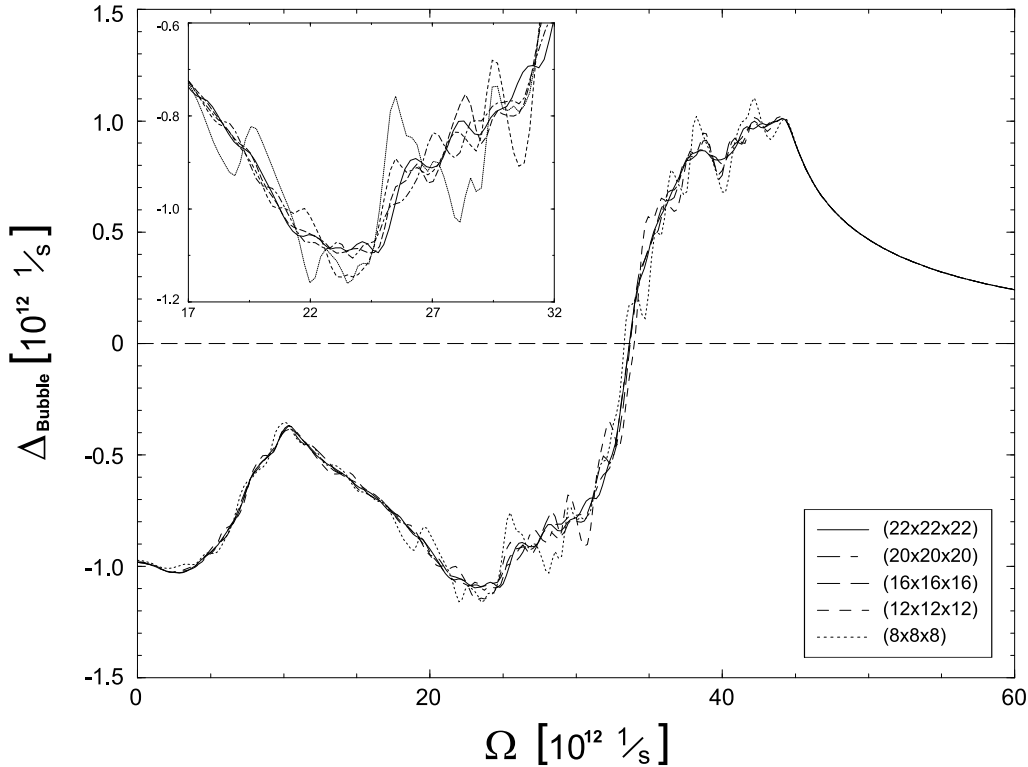


Abbildung 6.12: Wie Abbildung 6.11, berechnet für unterschiedliche $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ -Netze.

Prinzipiell kann der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ in einem ähnlichen wie dem in diesem Kapitel vorgestellten Formalismus durch eine Entwicklung des Hamiltonoperators nach infinitesimalen Verzerrungen berechnet werden (vgl. [Cow63]), die Grüneisenparameter aus den dynamischen Tensoren dritter Ordnung und ihren Ableitungen nach \mathbf{q} (siehe u. a. [Schm99]). Dies ist methodisch wie numerisch höchst aufwändig. Deswegen wurde hier ein vereinfachter Zugang gewählt, auch wenn dadurch der Rahmen der Ab-initio-Methode kurzzeitig verlassen wird.

Der Temperaturverlauf des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde basierend auf Messdaten in [Tou77] in der Form

$$\alpha(T) = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3$$

mit $c_0 = -5,120 \cdot 10^{-3}$, $c_1 = 7,660 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$, $c_2 = 5,974 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{K}^2}$ und $c_3 = -8,953 \cdot 10^{-11} \frac{1}{\text{K}^3}$ für den Temperaturbereich bis 300 Kelvin parametrisiert. Damit wurde für jede Temperatur der entsprechende Wert der kubischen Gitterkonstante bestimmt; der relaxierte Wert aus Abschnitt 3.2 entspricht dabei dem Wert für $T = 0$ K. Für diese Gitterkonstanten wurden dann die dynamischen Matrizen am Gammapunkt und daraus die zugehörigen Phononenfrequenzen berechnet. Die

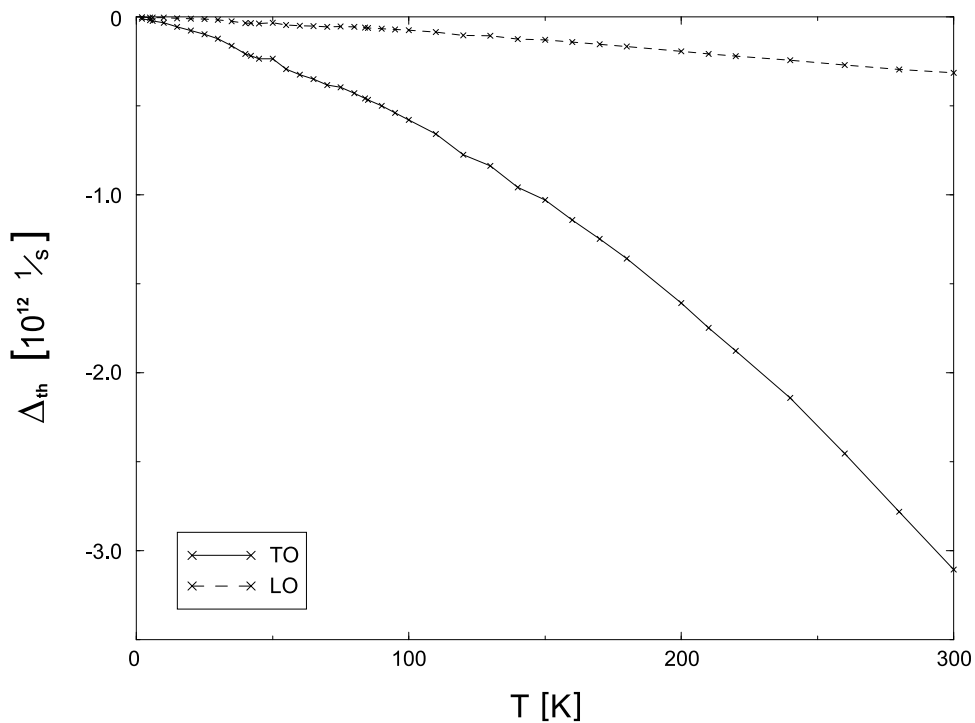


Abbildung 6.13: Temperaturabhängige Linienverschiebung aufgrund der thermischen Ausdehnung.

Differenz zwischen diesen und den entsprechenden Werten für den relaxierten Gitterparameter ergibt dann eine gute Näherung für den isolierten Beitrag der thermischen Ausdehnung zur Frequenzverschiebung. Der Betrag des Ausdehnungskoeffizienten bleibt bis 300 Kelvin kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$. Damit darf man davon ausgehen, dass die Tatsache, dass die harmonische Dynamik nicht mehr an einem echt kräftefreien System berechnet wird, zu keinem wesentlichen Fehler führt. Technisch ist noch zu beachten, dass für die Phononenfrequenzen in Kapitel 5 immer $\nu = \frac{1}{T}$ angegeben ist, wohingegen in diesem Kapitel bisher von den Winkelfrequenzen $\omega = 2\pi\nu$ gesprochen wurde. Zur klaren Unterscheidung sind die Frequenzen ν_i immer in der Einheit THz angegeben, die ω_i in $10^{12} \frac{1}{s}$. Die entsprechenden Werte der harmonischen Näherung sind

$$\omega_{\text{TO}} = 5,6042 \cdot 10^{12} \frac{1}{s} \quad \text{und} \quad \omega_{\text{LO}} = 18,9500 \cdot 10^{12} \frac{1}{s}.$$

Das Ergebnis für $\Delta_{\text{th}}(T)$ zeigt Abbildung 6.13. Wie erwartet (die Ausdehnung des Kristalls verkleinert die Kraftkonstanten) ist der Beitrag negativ, und für die TO-Moden deutlich stärker ausgeprägt als für die LO-Mode.¹⁰

Zur Berechnung der durch die anharmonischen Beiträge verschobenen Phononenfrequenzen muss nun für jede Temperatur die Selbstkonsistenzgleichung (6.42),

$$\Omega^2 = \omega_0^2 + 2\omega_0 (\Delta_{\text{th}} + \Delta_{\text{Loop}} + \Delta_{\text{Bubble}}(\Omega)) \quad (6.87)$$

gelöst werden. Alle drei Beiträge Δ_{th} , Δ_{Loop} und Δ_{Bubble} sind temperaturabhängig, nur Δ_{Bubble} hängt von Ω ab. Abbildung 6.14 zeigt den Beitrag des Bubble-Diagramms für vier ausgewählte Temperaturen. Man sieht, dass dieser Beitrag in dem Bereich, der für die Auswertung relevant ist, negativ ist, und sein Betrag mit steigender Temperatur zunimmt.

¹⁰Wobei mit LO und TO immer die Grenzfälle $\mathbf{q} \rightarrow 0$ von longitudinalen und transversalen Moden gemeint sind, die sich in der harmonischen Näherung durch den Beitrag des makroskopischen Feldes unterscheiden.

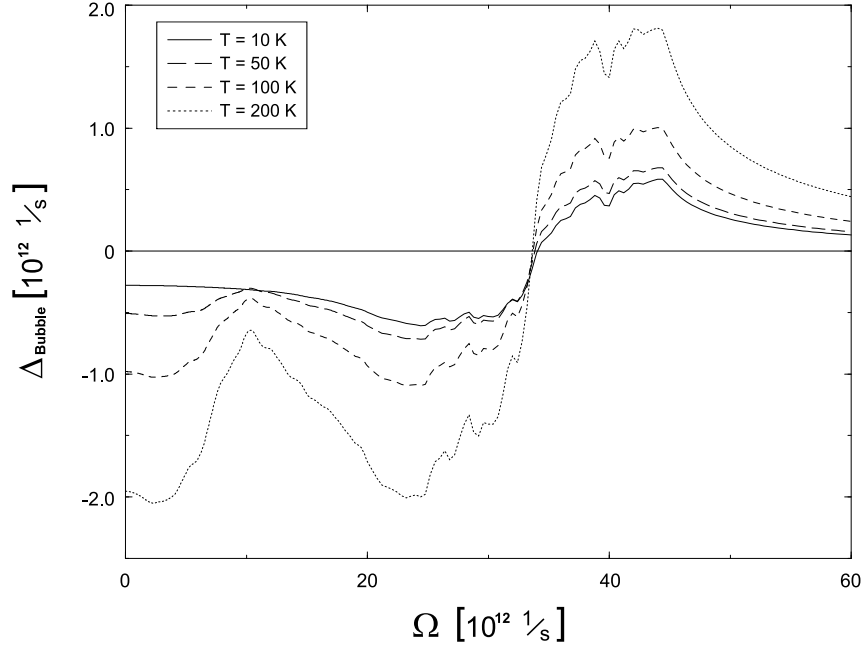


Abbildung 6.14: Beitrag des Bubble-Diagramms $\Delta_{\text{Bubble}}(\Omega)$ zum Realteil der TO-Selbstenergie für unterschiedliche Temperaturen.

Die Lösung von (6.87) erhält man numerisch als Abszisse des Schnittpunkts der Parabel Ω^2 mit der Funktion $\omega_0^2 + 2\omega_0 (\Delta_{\text{th}} + \Delta_{\text{Loop}} + \Delta_{\text{Bubble}}(\Omega))$ für eine gegebene Temperatur. Dieser Wert $\tilde{\omega}$ erfüllt $\tilde{\omega}^2 = \omega_0^2 + 2\omega_0 (\Delta_{\text{th}} + \Delta_{\text{Loop}} + \Delta_{\text{Bubble}}(\tilde{\omega}))$, ist also die resultierende verschobene Phononenfrequenz. In Abbildung 6.15 ist diese Lösung exemplarisch für die vier Temperaturen 10 K, 50 K, 100 K und 200 K dargestellt. Im Bild für $T = 200$ K ist angedeutet, dass insbesondere bei höheren Temperaturen die selbstkonsistente Lösung von Gleichung (6.87) wichtig wird: Würde man hier den Wert von $\Delta_{\text{Bubble}}(\omega_0)$ verwenden, so bekäme man einen um rund $0,4 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{s}}$ kleineren Wert für $\tilde{\omega}$.

Damit erhält man schließlich die temperaturabhängigen anharmonischen Phononenfrequenzen $\tilde{\omega}$ bzw. $\tilde{\nu}$. Diese Ergebnisse für $\tilde{\nu}(T)$ der Gammapunktmoden in SnTe zeigt Abbildung 6.16. Die harmonischen Frequenzen ν_0 sind als horizontale Linien eingezeichnet. Die Punkte stellen, mit den zugehörigen Fehlerbalken, die experimentellen Daten aus Referenz [Paw66] für eine Probe mit $p \sim 8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dar.

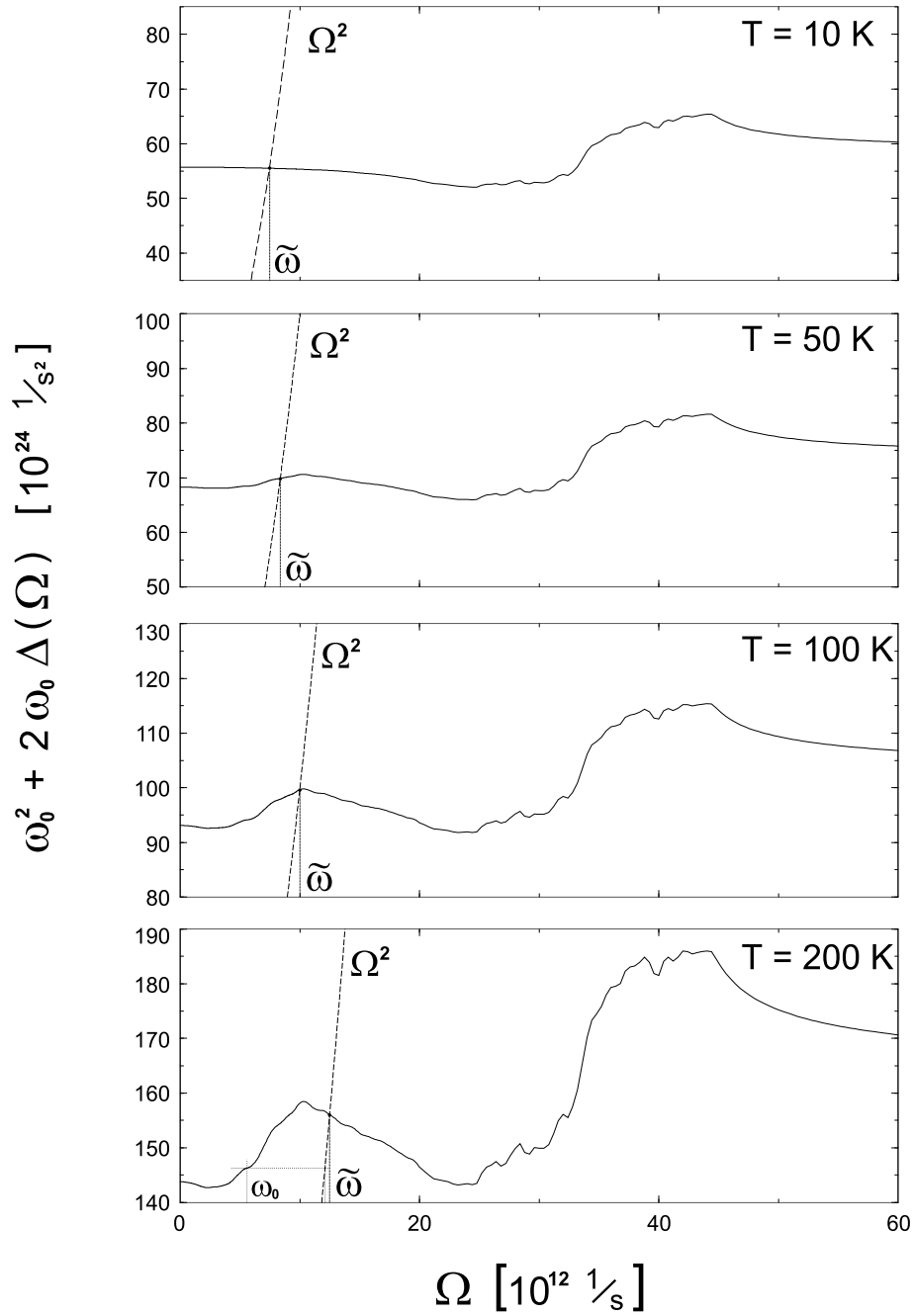


Abbildung 6.15: Graphische Lösung der Selbstkonsistenzgleichung (6.87) für die TO-Mode bei vier ausgewählten Temperaturen.

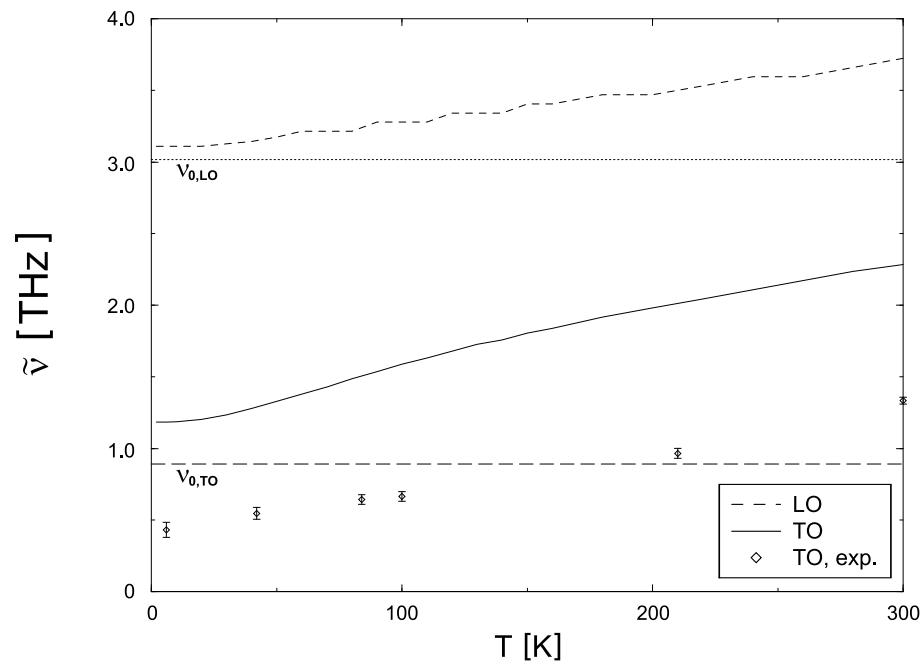


Abbildung 6.16: Berechnete Temperaturabhängigkeit der optischen Frequenzen am Gammapunkt in SnTe.

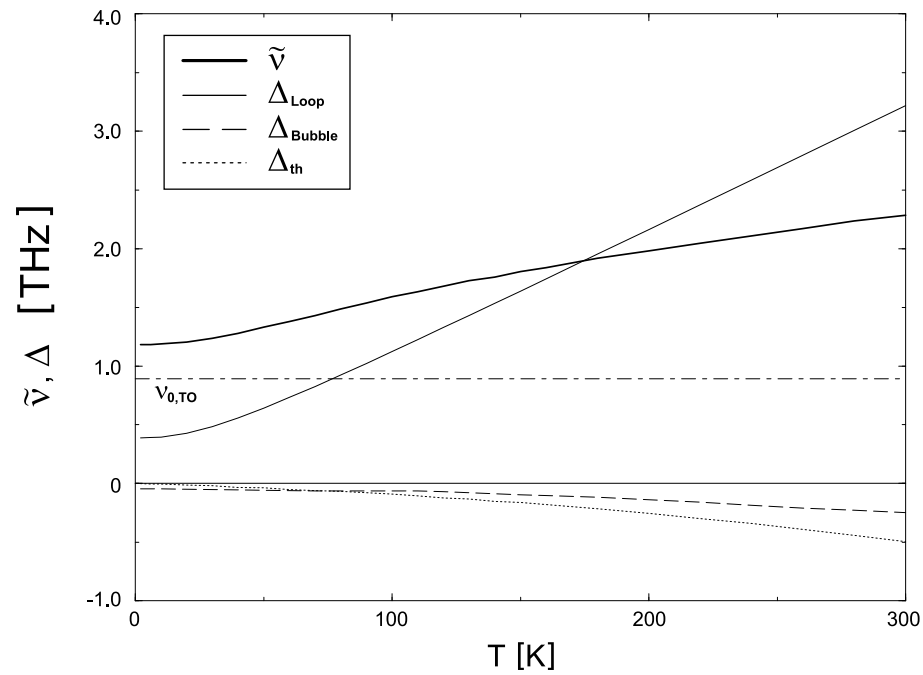


Abbildung 6.17: Einzelbeiträge zum Realteil der Selbstenergie und daraus resultierender Temperaturverlauf der renormierten Frequenz für die Gammapunkts-TO-Mode in SnTe.

In diesem Bild darf der Verlauf der die LO-Mode nur als sehr grobe Näherung angesehen werden, weil in den durchgeführten Rechnungen alle nichtlinearen Beiträge des makroskopischen elektrischen Feldes nicht enthalten sind. Im Weiteren wird nur das Resultat für die TO-Mode diskutiert. Dazu kann man bei Kenntnis der renormierten Frequenz $\tilde{\omega}$ die einzelnen Beiträge Δ_{th} , Δ_{Loop} und $\Delta_{\text{Bubble}}(\tilde{\omega})$ zum Realteil der Selbstenergie extrahieren. Die Temperaturabhängigkeit dieser Beiträge ist in Abbildung 6.17 gemeinsam mit dem resultierenden Verlauf der Frequenz $\tilde{\nu}(T)$ und der harmonischen Frequenz gezeigt.

Der positive Beitrag des Loop-Diagramms, also der Ankopplung an thermische Fluktuationen, ist der stark dominierende. Das Bubble-Diagramm, also die Phonon-Zerfalls- und -Rekombinationsprozesse in niedrigster Ordnung, und der Effekt der thermischen Ausdehnung liefern jeweils einen negativen Beitrag, der jedoch von deutlich kleinerem Betrag ist. Somit findet man für alle Temperaturen eine Erhöhung der Frequenz der Gammapunkts-TO-Mode gegenüber der Frequenz aus der harmonischen Näherung.

Man erhält also in dieser Betrachtungsweise keine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Klar ist allerdings an dieser Stelle schon, dass es der große positive Beitrag des Loop-Diagramms ist, welcher die TO-Mode, wäre sie denn instabil (also ihr Frequenzquadrat negativ), bei hohen Temperaturen stabilisiert; die Ankopplung an Fluktuationen unterdrückt also den strukturellen Übergang oberhalb einer kritischen Temperatur. Dies ist anders etwa in den kovalent gebundenen III-V-Halbleitern ([Deb00]) und Gruppe-IV-Halbleitern C, Si und Ge ([Lan99]); hier sind alle drei Beiträge negativ, allerdings von wesentlich kleinerem Betrag.

Rechnungen zu Strontiumtitanat ([Bru73]) ergaben mit einer vergleichbaren, auf Modellpotentialen basierenden Methode ein sehr ähnliches Bild. Die Autoren dieser Arbeit konnten durch die ad-hoc-Annahme einer imaginären harmonischen Eigenfrequenz eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen. Dieses Vorgehen lässt sich folgendermaßen rechtfertigen: Im Prinzip betrachtet man die Kopplungskoeffizienten dritter und vierter Ordnung unabhängig vom tatsächlichen harmonischen Verhalten des Systems. Es werden lediglich die Eigenlösungen eines harmonischen Hamiltonians, der jedoch nicht notwendig dem realen Verhalten der zweiten Ordnung zu entsprechen braucht, als Basissatz zur Entwicklung der höheren Ordnungen verwendet. Die Betrachtung der harmonischen Phononendispersion in Abschnitt 5.2 zeigt, dass die berechnete harmonische Lösung außer am Gammapunkt in der gesamten Brillouinzone sehr gut mit dem realen System übereinstimmt. Damit stellt sie eine gute Basis zur Entwicklung der Beiträge höherer Ordnungen dar.

Die Verwendung dieser berechneten harmonischen Näherung führt zu einer Zerlegung des vollen Gitter-Hamiltonians in

$$H = H_{0,\text{eff}} + (H_0 - H_{0,\text{eff}}) + H_A,$$

wobei $H_{0,\text{eff}}$ der durchgeführten Störungsrechnung für die zweite Ordnung entspricht und H_0 dem tatsächlichen harmonischen Beitrag im realen System. Der zusätzliche Term $(H_0 - H_{0,\text{eff}})$ kann dann die Verschiebung des harmonischen Frequenzquadrats zu einem negativen Wert hin bewirken. Es wird sich zeigen, dass die harmonische Eigenfrequenz der TO-Mode am Gammapunkt von SnTe sehr sensibel vom verwendeten Gitterparameter der kubischen Einheitszelle abhängt, man also einen großen Beitrag von $(H_0 - H_{0,\text{eff}})$ erwarten kann. Die Kernannahme ist nun, dass die Kraftkonstanten höherer Ordnungen des Kristalls im Gegensatz zu denen zweiter Ordnung nur sehr schwach von der Gitterkonstante abhängen, hier also als konstant angenommen werden können (sonst müssten weitere Diagramme, die die Ankopplung an Gitterverzerrungen beschreiben, untersucht werden). Das basiert auf dem Bild, dass die Instabilität der harmonischen Näherung für ferroelektrische Kristalle herrührt von einem sensiblen Gleichgewicht zwischen attraktiven kurzreichweitigen und repulsiven langreichweitigen Kräften, die sich nahezu kompensieren ([Coc60, Str87]). Eine kleine Variation des Gitterparameters betrifft nun jeden der beiden Beiträge separat; aus der Störung dieses Gleichgewichts kann ein großer Effekt resultieren. Dies betrifft nur die harmonischen Kraftkonstanten, bei den Kraftkonstanten höherer Ordnungen hat man vermutlich keine solche leicht störbare Balance der einzelnen Wechselwirkungsbeiträge.

Hat man nun in der Realität einen von der berechneten harmonischen Näherung abweichenden Wert für $\omega_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}}$, so beeinflusst diese Veränderung an zwei Stellen das Ergebnis der anharmonischen Rechnung. Zunächst hat man einen Faktor $\sqrt{\frac{1}{\omega_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}}}}$ in den Koeffizienten $V_3 \begin{pmatrix} 0 & (-\mathbf{q}_1) & (-\mathbf{q}_2) \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix}$ (die im Beitrag des Bubble-Diagramms zweimal auftreten) und einen Faktor $\left(\frac{1}{\omega_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}}}\right)$ aus der Berechnung von $V_4 \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mathbf{q}_1 & (-\mathbf{q}_1) \\ j & j' & j_1 & j_1 \end{pmatrix}$, Gleichungen (6.8) und (6.9). Zusätzlich steckt die Gammapunktsfrequenz noch in den Bosefaktoren $n_{1/2}$ in den Gleichungen (6.85) und (6.86) zur Auswertung des Loop- bzw. des Bubble-Diagramms, wenn in den Summationen die Moden $(\mathbf{q}_1 j_1)$ oder $(\mathbf{q}_2 j_2)$ Gammapunktsmoden sind. Der letztere Beitrag kann vernachlässigt werden, weil mit den verwendeten Netzen aus 4096 \mathbf{q} -Punkten der Phasenraum zu $\mathbf{q} = 0$ verschwindend klein wird. Somit hat man also als einzigen wesentlichen Effekt des Wertes von $\omega_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}}$ in den Beiträgen Δ_{Loop} und Δ_{Bubble} eine Proportionalität zu $\left(\frac{1}{\omega_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}}}\right)$. Die gleiche Abhängigkeit findet man auch für den Beitrag der thermischen Ausdehnung (vgl. [Lan99] und [Schm99]). Damit ist

also der zweite Term auf der rechten Seite der Selbstkonsistenzgleichung (6.87), $2\omega_{(q=0),\text{TO}}\Delta(\Omega)$, unabhängig vom verwendeten Wert von $\omega_{(q=0),\text{TO}}$. Erhielte man also für die harmonische Näherung einen negativen Wert des Frequenzquadrates $(\omega_{(q=0),\text{TO}})^2$, so würde dies lediglich in den Term ω_0^2 der Selbstkonsistenzgleichung eingehen.

Nun wurde schon in den Abschnitten 3.3 und 5.2 diskutiert, dass die β -Struktur von SnTe (bei $T = 0$ K) nur deshalb gegenüber einer Verschiebung der Untergitterposition δ aus der symmetrischen Position $\delta = 0,5$ heraus stabil bleibt, weil man in der Berechnung der Energie $E(\delta)$ den Gitterwinkel α bei $\alpha = 60^\circ$ für das fcc-Gitter festhält. Eine vollständige Relaxierung führt dagegen in ein Energieminimum bei $\delta \neq 0,5$, damit wird die NaCl-Struktur also instabil gegenüber dem Auslenkungsmuster einer Gammapunkts-TO-Mode. Denselben Effekt erhält man auch, wenn man die Berechnung der harmonischen Näherung mit anderen Gitterparametern als dem relaxierten Wert durchführt. Dies tritt zwar erst für Zellvolumina ein, die weit jenseits des Bereichs der thermischen Ausdehnung liegen, aber durchaus innerhalb der üblichen Fehlergrenzen der Ab-initio-Berechnung des Gitterparameters. Im linken Teil von Abbildung 6.18 ist die Abhängigkeit des berechneten Frequenzquadrats $(\nu_{(q=0),\text{TO}})^2$ von der verwendeten Gitterkonstante a_0 gezeigt. Eingezeichnet sind der

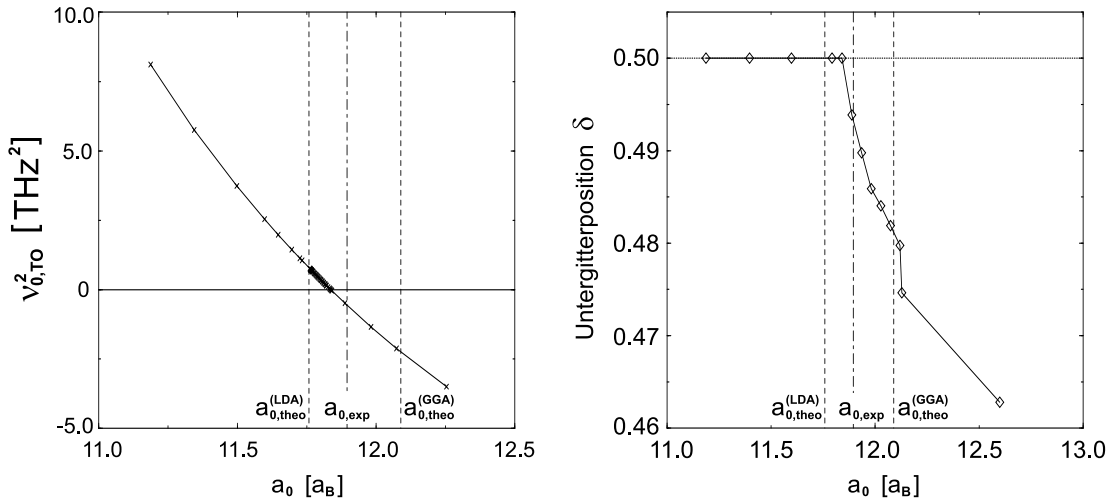


Abbildung 6.18: *Links:* Zusammenhang des Frequenzquadrats der TO-Mode am Gammapunkt mit dem in der Rechnung verwendeten kubischen Gitterparameter a_0 . Eingetragen sind auch der experimentelle Gitterparameter und die relaxierten Werte aus der LDA- und einer GGA-Rechnung.

Rechts: Relaxierte Untergitterposition δ innerhalb der fcc-Struktur in Abhängigkeit vom kubischen Gitterparameter a_0 . Experimenteller und theoretische Werte für a_0 wie in der linken Abbildung.

Wert des experimentellen Gitterparameters und die Ergebnisse von Relaxationsrechnungen unter Verwendung der LDA und einer GGA. Der experimentelle Wert liegt zwischen den beiden theoretischen, und in dieses Intervall fällt auch der Punkt, ab dem ν^2 negativ wird. Der rechte Teil dieser Abbildung zeigt das Ergebnis der Relaxierung des Untergitterparameters δ für verschiedene kubische Gitterkonstanten innerhalb der fcc-Struktur. Das Ergebnis dieser Rechnung ist sehr gut konsistent mit dem linken Bild: Bei dem Zellvolumen, ab dem $\delta \neq 0,5$ energetisch günstiger ist, wird auch ν^2 negativ. Dies stützt insbesondere auch die Assoziation des strukturellen Phasenübergangs mit dem Weichwerden der TO-Moden am Gammapunkt.

Damit hat man also zwei Effekte, die Variation des Gitterwinkels α und Abweichungen im kubischen Gitterparameter, welche tatsächlich innerhalb der harmonischen Näherung zu einem Weichwerden der TO-Mode am Gammapunkt führen. Wenn auch die Zuordnung eines bestimmten Wertes von a_0 zu einem klar definierten Wert für ν^2 angesichts des Zusammenwirkens mehrerer Effekte nicht gut möglich ist (der Gesamteffekt ist größer als der einer alleinigen Vergrößerung von a_0), kann man so dennoch versuchen, das tatsächliche Verhalten des Systems bzw. die experimentellen Daten zu verstehen. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit der in [Cow68] gegebenen Vorstellung, dass die Instabilität, die zum ferroelektrischen Phasenübergang führt, eher von einem Kollaps des harmonischen Beitrags zum Gitterpotential herrührt als von der anharmonischen Wechselwirkung. Der Beitrag der letzteren bei der Berechnung der renormierten Frequenz $\tilde{\omega}$ bleibt, wie oben erläutert, unberührt vom Wert der harmonischen Frequenz ω_0 am Gammapunkt.

Der experimentelle Wert für die Frequenz der TO-Mode bei der niedrigsten gemessenen Temperatur $T = 6\text{K}$ kann mit $(\omega_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}})^2 = -16,8 \cdot 10^{24} \frac{1}{\text{s}^2}$ reproduziert werden. Der daraus resultierende Verlauf von $\tilde{\nu}(T)$ ist in Abbildung 6.19 als fette durchgezogene Linie eingezeichnet. Verwendet man den Wert $(\omega_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}})^2 = -29,7 \cdot 10^{24} \frac{1}{\text{s}^2}$ aus der Berechnung der harmonischen dynamischen Matrix unter Verwendung des experimentellen Gitterparameters, so erhält man den als gestrichelte Linie eingezeichneten Temperaturverlauf. Daraus resultiert tatsächlich eine zu null gehende renormierte Frequenz für eine Temperatur $T_c \sim 30\text{ K}$. Dies liegt deutlich unter der beobachteten kritischen Temperatur, was nicht verwundert, da wie oben erläutert eine nur isotrope Ausdehnung bei festgehaltener fcc-Struktur die Situation nicht vollständig korrekt wiedergibt. Die gepunktete Linie zeigt das Ergebnis, wenn man $(\omega_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}})^2 = -74,6 \cdot 10^{24} \frac{1}{\text{s}^2}$ so wählt, dass die TO-Mode bei der Temperatur $T_c = 125\text{ K}$ weich wird. Dies entspricht der experimentell bestimmten kritischen Temperatur des Phasenübergangs für den Fall einer verschwindenden Ladungsträgerdichte p ([Kob76]). Die dünne durchgezogene Linie gibt das Ergebnis bei Verwendung der ab-initio berechneten stabilen Lösung $(\omega_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}})^2 = 31,4 \cdot 10^{24} \frac{1}{\text{s}^2}$ aus Abbildung 6.16 wieder.

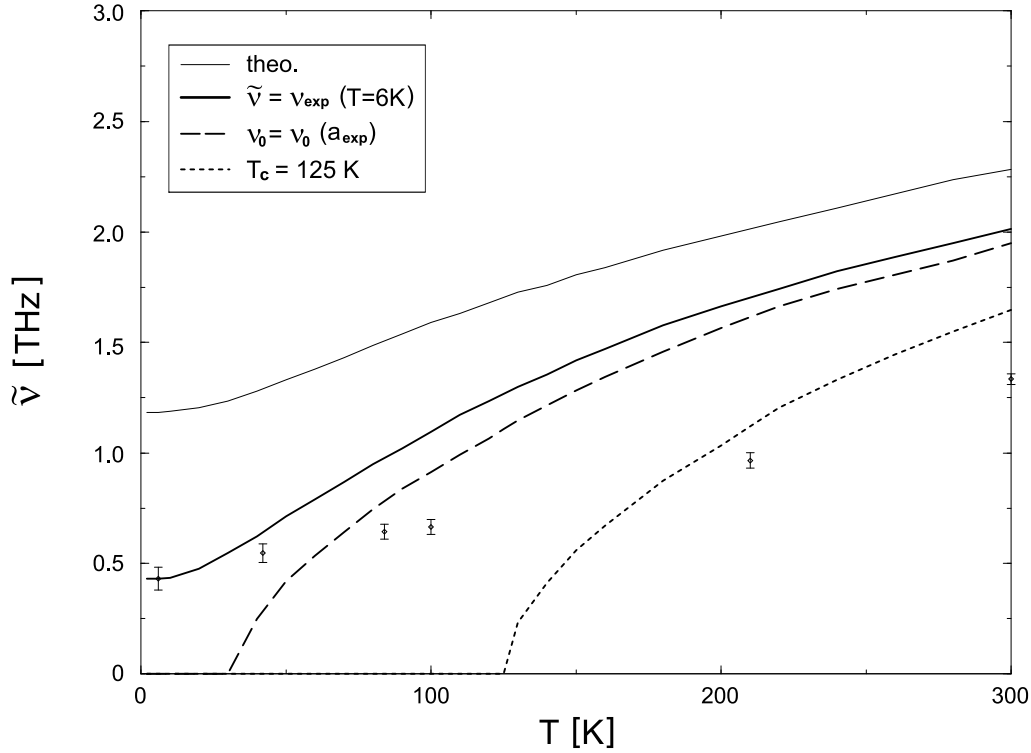


Abbildung 6.19: Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der TO-Mode am Gammapunkt bei Anpassung des harmonischen Frequenzquadrats $(\tilde{\nu}_{(q=0),\text{TO}})^2$ an experimentelle Werte.

Auch die an den 6 K-Messwert angepasste Kurve stimmt nicht mit den übrigen gemessenen Daten überein; im Wesentlichen liegt das am großen Beitrag des Loop-Diagramms. Diese Diskrepanz muss von zwei Seiten aus diskutiert werden.

Selbst wenn man davon ausgeht, dass die Beiträge des makroskopischen elektrischen Feldes keinen Einfluss auf das Verhalten der TO-Mode haben (in [Schm99] ist das für die dritte Ordnung gezeigt), bleiben vonseiten der Theorie weitere Fehlerquellen. Während man für die Kopplungskoeffizienten dritter Ordnung von einem sehr gut konvergierten, also innerhalb der verwendeten Theorie näherungsweise fehlerfreien Resultat ausgehen kann, wurde in Abschnitt 6.3 schon abgeschätzt, dass in den Kopplungskoeffizienten vierter Ordnung von einem Fehler in der Größenordnung von 10 % ausgegangen werden muss.

Von größerem Gewicht ist jedoch, dass es kein zwingendes physikalisches Argument dafür gibt, dass die Entwicklung des anharmonischen Gitter-Hamiltonians nach den Phonon-Normalkoordinaten, (6.4), eine schnelle Konvergenz in der Ordnung der Entwicklung zeigen muss. Insbesondere für stark ausgeprägte anharmonische Wechselwirkungen, wie dies bei Substanzen mit temperaturinduzierten strukturellen Übergängen wie etwa den Ferroelektrika der Fall ist, kann diese Annahme infrage

gestellt werden. Ähnliche, auf Modellpotentialen basierende, Rechnungen existieren zur temperaturabhängigen Dynamik der bcc-Übergangsmetalle ([May96, Sin96]), welche bei Temperaturerniedrigung einen ähnlichen Soft-Mode-Übergang in eine Struktur geringerer Symmetrie zeigen. Auch hier konnte durch die Berechnung der Selbstenergiebeiträge dritter und vierter Ordnung das Verhalten der weichen Mode nicht erfolgreich beschrieben werden, während die Dynamik in der restlichen Brillouinzone gut reproduziert wurde. Zu den nächsthöheren Beiträgen zählt etwa ein Diagramm, das analog zum Bubble-Diagramm den Zerfall und die Rekombination aus drei Phononen beschreibt. Zu seiner Auswertung werden die Kopplungskoeffizienten vierter Ordnung zu vier verschiedenen \mathbf{q} -Vektoren benötigt. Es ist jedoch nicht absehbar, wie diese und weitere höhere Ordnungen der Kopplungen im Rahmen einer reinen Ab-initio-Methode zugänglich sein könnten. Eine Klasse von Diagrammen, zu der beispielsweise die Leiterdiagramme zählen, wäre noch berechenbar; daraus würde effektiv eine temperaturabhängige Renormierung der Vertizes resultieren (vgl. [Bil84]).

Zum anderen muss man auch den Gehalt der Messdaten kritisch betrachten. Sie stammen aus Messungen an einer Probe, die den erwarteten Phasenübergang, also auch die Instabilität der Gammapunkts-TO-Mode, nicht zeigt. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Kapitel 1 beschriebenen Strukturmessungen, die eine Unterdrückung des Phasenübergangs für Dichten freier Ladungsträger oberhalb von $p \approx 2 \cdot 10^{-20} \frac{1}{\text{cm}^3}$ beobachten. Daraus kann man schließen, dass die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung durch die freien Ladungsträger die Dynamik in zweiter Ordnung stabilisiert. Inwiefern auch die Beiträge höherer Ordnungen abgeschirmt werden und dadurch das Temperaturverhalten der TO-Frequenz am Gammapunkt beeinflusst wird ist eine offene Frage. Erwähnt sei, dass durch eine geeignete globale Skalierung der Kraftkonstanten dritter und vierter Ordnung die Messdaten sehr gut reproduziert werden können. Da aber für den Grad einer möglichen Abschirmung der einzelnen Ordnungen der Wechselwirkung keine Vorhersagen gegeben werden können, muss diese Beobachtung spekulativ bleiben. Das gute Ergebnis für die Gitterdynamik in harmonischer Näherung für $\mathbf{q} \neq 0$ in Abschnitt 5.2 bleibt davon unberührt, denn diese Abschirmungseffekte betreffen nur die Dynamik für den Grenzfall langer Wellen, also die unmittelbare Umgebung des Gammapunktes.

Insofern kann die gepunktete Linie in Abbildung 6.19 als Vorhersage für das Temperaturverhalten von $\tilde{\nu}_{(\mathbf{q}=0),\text{TO}}$ für den Grenzfall eines perfekten Kristalls, für den nach [Kob76] die kritische Temperatur $T_c = 125 \text{ K}$ beträgt, angesehen werden, jedenfalls dann, wenn man davon ausgeht, dass die Beiträge dritter und vierter Ordnung des Kristallpotentials zur Beschreibung der Dynamik ausreichen.

In diesem Licht ist eher die nahezu perfekte Übereinstimmung der Ergebnisse für Strontiumtitanat in [Bru73] mit den entsprechenden Messwerten erstaunlich. Je-

doch ist in diesem Fall das Problem der Reinheit der Proben weniger kritisch. Insbesondere aber lässt sich dies erklären, wenn man betrachtet, wie die Parameter der Modellrechnung gewonnen wurden — gerade der Parameter, der eine der Wechselwirkungen in vierter Ordnung beschreibt, wurde aus einer Anpassung des Modells an das gemessene Temperaturverhalten der untersuchten Mode angepasst. Skaliert man in den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rechnungen den Beitrag vierter Ordnung, also den des Loop-Diagramms, global mit einem Faktor $\frac{1}{2}$, so findet man ebenfalls eine quasi perfekte Übereinstimmung mit den Messwerten.

Diskussion

Zwar konnte durch die vorgestellten Rechnungen der zur Stabilisierung der Hochtemperatur-Struktur führende Mechanismus identifiziert werden als die Ankopplung an thermische Fluktuationen. Eine Gegenüberstellung der in dieser Arbeit gefundenen Resultate mit experimentellen Daten konnte aber nicht aussagekräftig gegeben werden. Dies liegt einerseits an dem Mangel an Messdaten für hochreine Proben, andererseits an zwei Schwierigkeiten bei der theoretischen Beschreibung. Wollte man die Rechnungen anhand der existierenden Messungen diskutieren, so wäre es unabdingbar, ein Verfahren zur Beschreibung der Abschirmung aller Wechselwirkungen durch ein homogenes Gas freier Ladungsträger einer gegebenen Dichte in allen Stufen der Rechnung zu implementieren. Selbst dann jedoch bleibt das Problem einer eindeutigen Beschreibung der harmonischen Näherung, also die Bestimmung des (dann negativen) harmonischen Eigenwertes $(\omega_{(q=0),\text{TO}})^2$. Dazu müsste die Relaxierung des Zellvolumens mit großem Bedacht durchgeführt werden. Die Frage einer korrekten Beschreibung der Austausch-Korrelationswechselwirkung (auch zwischen den Ergebnissen für verschiedene Implementierungen der GGA findet man deutliche Diskrepanzen) ist noch offen; eine gute Aussage findet man nur durch den Vergleich mehrerer existierender Ansätze. Die Verwendung der LDA führt hier schon an einem frühen Punkt zu Abweichungen, die sich für das System SnTe als kritisch herausstellen. Weiterhin müsste man anstelle der Gesamtenergie die freie Energie des Kristalls minimieren, und hierbei im Entropieterm aufgrund der auch für $T \rightarrow 0$ nicht verschwindenden Beiträge der höheren Ordnungen (Nullpunktsfluktuationen) für jedes der betrachteten Volumina die entsprechenden renormierten Frequenzen $\tilde{\omega}$ benutzen. Dadurch erhöht sich der Aufwand der gesamten Rechnung um etwa eine Größenordnung. Schließlich verbleibt bei der Berechnung der Frequenz der Gammapunkts-TO-Mode noch der beobachtete Effekt, dass der Verzicht auf die Aufprägung der fcc-Symmetrie das Auftreten der Untergitterverschiebung begünstigt. Eine Frozen-Phonon-Rechnung für $\omega_{(q=0),\text{TO}}$ in der reduzierten Symmetrie der A7-Struktur, bei der während der Auslenkung der Gitterwinkel α variabel gehalten wird, könnte diesem Effekt gerecht werden.

Erst im Rahmen einer solch detaillierten Analyse könnte auch die Frage beantwortet werden, ob die Beschränkung der Entwicklung des anharmonischen Gitter-Hamiltonians auf die dritte und vierte Ordnung für die Beschreibung der Dynamik stark anharmonischer Systeme adäquat ist. Auch definitive Vorhersagen zu physikalischen Eigenschaften wie etwa der kritischen Temperatur des Phasenübergangs wären dann in Reichweite.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es zum einen, für die Substanzen Germaniumtellurid und Zinntellurid eine umfassende Analyse der strukturellen und elektronischen Eigenschaften sowie der Gitterdynamik im Rahmen der harmonischen Näherung als Fundament für weitergehende Untersuchungen zusammenzustellen. Zum anderen sollte für diese einfachsten Vertreter aus der Klasse der Ferroelektrika eine über die harmonische Näherung hinausgehende Untersuchung der temperaturabhängigen Dynamik der weichen Mode, welche den Phasenübergang beschreibt, durchgeführt werden. Hierfür wurde Zinntellurid gewählt, welches angesichts seiner gegenüber Germaniumtellurid niedrigeren kritischen Temperatur einen störungstheoretischen Zugang zu anharmonischen Effekten praktikabler erscheinen lässt. Auch lagen nur für diese Substanz experimentelle Daten vor.

In zwei Kapiteln wurden die Grundlagen der Dichtefunktional- und der Dichtefunktional-Störungstheorie und ihre Anwendung auf die Berechnung der statischen und dynamischen Eigenschaften des perfekten Kristalls zusammenfassend dargestellt. Diese Theorien sind zunächst geeignet, das Verhalten des Kristallgitters (unter Vernachlässigung von Nullpunktsfluktuationen) für $T = 0$ K zu beschreiben. Für viele Klassen von Substanzen, welche nur eine schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigen, ist dieser Zugang völlig ausreichend. Anders ist die Situation, wenn gezielt Temperatureffekte, wie gerade das Weichwerden der transversal-optischen Mode am Gammapunkt bei den betrachteten IV-VI-Ferroelektrika, untersucht werden sollen. Hierzu wurde eine Entwicklung der anharmonischen Ein-Phonon-Green-Funktion in eine Störungsreihe durchgeführt. Das wesentlich Neue in dieser Arbeit im Vergleich zu früheren Rechnungen ist die Ab-initio-Berechnung der anharmonischen Kopplungsparameter. Für die dritte Ordnung im Kristallpotential fußt diese auf dem in früheren Arbeiten unserer Gruppe implementierten $(2n + 1)$ -Theorem ([Schm96]). Für die vierte Ordnung wurde ein Zugang zu den benötigten Koeffizienten mithilfe einer Frozen-Phonon-Methode entwickelt.

Die Strukturrechnungen zu den Hoch- und Tieftemperaturphasen ergaben durchweg Werte, die bis auf etwa ein Prozent mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung stehen. Abweichungen in dieser Größenordnung sind im Rahmen von LDA-Rechnungen üblich. Für die isotrope Ausdehnung der Hochtemperaturphasen

wurden bei diesem Vergleich die mithilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nach $T = 0$ K extrapolierten Größen benutzt. Sehr überzeugend sind insbesondere die berechneten Werte für die Untergitterverschiebung in der jeweiligen Tieftemperaturstruktur, welche in direktem Zusammenhang mit dem Phänomen der Ferroelektrizität steht.

Die bei den Relaxierungen der Niedertemperaturphase auftretenden Energieunterschiede fallen bei GeTe wesentlich größer aus als bei SnTe. Das stellt eine erste Erklärung für den großen Unterschied zwischen GeTe und SnTe hinsichtlich der kritischen Temperatur für den strukturellen Phasenübergang dar. Auch zeigte sich, dass in SnTe der Übergang erst durch das Zusammenwirken der Untergitterverschiebung und einer rhomboedrischen Gitterverzerrung eintritt.

Die experimentellen Daten für die Gitterparameter zeigen eine starke Abhängigkeit von der Reinheit der Proben. Das unvermeidbare Auftreten von Fehlstellen geht mit dem Vorhandensein freier Ladungsträger in den Systemen einher. Während für die Gitterparameter eine Extrapolation der Daten zu verschwindender Dichte freier Ladungsträger möglich ist, stellt dies an späterer Stelle die Diskussion der berechneten Resultate vor erhebliche Schwierigkeiten.

Auch die Berechnung der elektronischen Bandstrukturen liefert sehr zufrieden stellende Ergebnisse, bis hin zu kleinen charakteristischen Details. Die Analyse der Pseudo-Valenzladungsdichten zeigt, dass in GeTe und SnTe kein reiner Bindungstypus vorliegt. Man findet ein subtiles Wechselspiel zwischen einem ionischen Bindungsanteil, der mit zunehmender Masse des Gruppe-IV-Atoms stärker ausgeprägt ist und die symmetrische NaCl-Struktur bevorzugt, und einem kovalenten Anteil. Letzterer führt in der NaCl-Struktur zu einer sechsfachen Koordination, die beim Übergang zur verzerrten Tieftemperaturstruktur in eine dreifache übergeht. Dieser Ladungstransfer innerhalb der Bindungsketten konnte nachgewiesen werden und fällt erwartungsgemäß in GeTe größer aus.

Die harmonische Dynamik des Kristallgitters (entsprechend der Temperatur $T = 0$ K) konnte für die kubische Struktur von SnTe in hervorragender Übereinstimmung mit den vorhandenen Daten aus [Cow69], einer Messung bei $T = 100$ K, berechnet werden. Hierbei zeigte sich, dass der Anteil der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Gitterionen vor allem in der Umgebung des Gammapunktes wesentlich ist und mit Sorgfalt behandelt werden muss. Die gefundene Stabilität der transversal-optischen Mode am Gammapunkt konnte für die Rechnung anhand der Aufprägung der fcc-Struktur, für die Messungen durch das Vorhandensein freier Ladungsträger erklärt werden. Beide Effekte sind nur im Zentrum der Brillouinzone von Bedeutung. Somit bestätigt die ansonsten vorgefundene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment die Güte dieser harmonischen Rechnung. Für die Dynamik der Niedertemperaturphase von SnTe liegen keine experimentellen Daten vor. In den berechneten Phonon-Dispersionskurven zeigt sich, dass in dieser Struktur die transversal-optischen Dispersionszweige bei deutlich höheren Energien liegen

als in der NaCl-Struktur. Damit äußert sich auch in der Gitterdynamik die höhere Stabilität der verzerrten Struktur gegenüber Verschiebungen der Untergitter aus ihren Ruhelagen.

Für Phononen in GeTe existiert lediglich eine Messung für die Gammapunktmoden der Tieftemperaturphase. Diese Daten können nur anhand von Abschirmungseffekten der freien Ladungen auf alle Wechselwirkungen mit den Ergebnissen der Rechnung in Einklang gebracht werden. Der Vergleich der berechneten Dispersion mit der, die man mithilfe einer Massennäherung aus den Wechselwirkungen der entsprechenden Struktur von SnTe erhält, zeigt, dass die höheren Energien der transversal-optischen Schwingungsmoden nicht allein aus der geringeren Atommasse des Ge-Atoms resultieren. Vielmehr werden sie im Wesentlichen durch den Unterschied in den Wechselwirkungen verursacht. Damit zeigt die Tieftemperaturstruktur von GeTe im Vergleich mit der von SnTe eine höhere Stabilität, in Übereinstimmung mit der höheren kritischen Temperatur des Phasenübergangs.

Germaniumtellurid bevorzugt auch in der fcc-Struktur eine Konfiguration, in der die Untergitter aus ihren symmetrischen Positionen verschoben sind. Die Berechnung des elektronischen Grundzustands der NaCl-Struktur von GeTe läuft unter gewissen Umständen in eine stationäre Konfiguration, die kritisch auf Störungen durch Ionenauslenkungen oder externe Felder reagiert. Als Ursache hierfür konnte eine minimale Umverteilung der Valenzladung zwischen den Gitterionen identifiziert werden. Nicht zuletzt auch deshalb wurde die Untersuchung der anharmonischen Beiträge zur Gitterdynamik auf SnTe beschränkt.

Zur Bestimmung der durch anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkungen hervorgerufenen Verschiebungen der Phononenfrequenzen muss eine Selbstkonsistenzgleichung gelöst werden, in welche der Realteil der Selbstenergie der jeweiligen Schwingungsmode und die entsprechende harmonische Frequenz eingehen. Diese Rechnungen wurden für die transversal-optische Mode am Gammapunkt durchgeführt. Das qualitative Ergebnis ist, dass die Hochtemperaturstruktur von SnTe durch den Beitrag der Ankopplung an thermische Fluktuationen stabilisiert wird. Quantitativ stehen die Resultate der Rechnung zunächst allerdings nicht im Einklang mit den Messungen für die Temperaturabhängigkeit dieser Mode in [Paw66]. Als kritisch erweist sich dabei jedoch nicht der Anteil der anharmonischen Wechselwirkungen, sondern die Bestimmung der harmonischen Frequenz. Diese zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit vom kubischen Gitterparameter. Damit wird hier die bekannte Unterschätzung von Bindungslängen durch die Lokale-Dichte-Näherung für die Austausch-Korrelationswechselwirkung entscheidend. Eine sinnvolle Modifikation der harmonischen Eigenlösung lässt sich rechtfertigen und bleibt ohne Einfluss auf die berechneten anharmonischen Wechselwirkungsanteile. So konnten einzelne experimentelle Werte reproduziert werden, nicht aber der gesamte Temperaturverlauf. Der Vergleich dieser Resultate mit den entsprechenden Messwerten deutet darauf hin, dass Abschirmungseffekte durch die in der Messung vorliegende hohe Dichte

freier Ladungsträger eine wesentliche Rolle spielen müssen. Im Experiment äußert sich dieser Effekt insbesondere in einer Unterdrückung des Phasenübergangs bis zu $T \rightarrow 0$ K. Ehe die Frage des Einflusses höherer Ordnungen der Anharmonizität geklärt werden kann, müsste eine eindeutige Lösung des harmonischen Problems erreicht werden. Das entscheidende Problem stellt hierbei die Relaxierung des Elementarzellenvolumens dar.

Ein Ausblick soll in drei Richtungen gegeben werden.

Es hat sich gezeigt, dass in nicht perfekten Kristallen Abschirmungseffekte durch freie Ladungsträger unter Umständen eine maßgebliche Rolle spielen. Möchte man zu einer detaillierten und präzisen Betrachtung realer Systeme gelangen, so stellt eine Beschreibung dieser Effekte innerhalb der existierenden Methoden ein attraktives Ziel dar. Zweitens kommen durch effizientere Codes, die unter anderem Conjugate-gradients-Methoden zur Minimierung des Energiefunktionalis implementiert haben, und immer weiter steigende Rechnerkapazitäten auch kompliziertere Gitterstrukturen für eine Untersuchung infrage. Die naheliegendsten Kandidaten hierfür stellen die Perovskite dar. Insbesondere Strontiumtitanat, welches in seiner kubischen Struktur zwei weiche Moden, eine im Zonenzentrum und eine am Zonenrand, zeigt, bietet sich für eine Untersuchung an. Mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode ist prinzipiell, anders als beispielsweise in den Arbeiten von Debernardi ([Deb99, Deb94]) die Berechnung von anharmonischen Linienverschiebungen an jedem Punkt der Brillouinzone möglich. So könnte durch eine Untersuchung des Temperaturverhaltens dieser beiden weichen Moden auch der Einfluss der erwähnten Abschirmung durch freie Ladungen geklärt werden, welcher nur am Gamma-punkt die Dynamik wesentlich beeinflusst. Zuletzt erscheint für die untersuchten IV-VI-Verbindungen auch die Annäherung an den Phasenübergang von der Tieftemperaturphase her interessant. Die Grundlagen dafür wurden durch detaillierte Strukturrechnungen gelegt. Notwendig ist hier aber zusätzlich zur Entwicklung des Gitterpotentials nach den Phonon-Normalkoordinaten eine entsprechende Entwicklung nach Gitterverzerrungen. Diese ist ein Bestandteil einer weiteren gegenwärtigen Arbeit ([Bir01]).

Die vorliegende Arbeit reiht sich ein in eine lange Tradition unserer Gruppe in der Untersuchung anharmonischer Effekte auf die Gitterdynamik. Dazu zählt die auf einem Modellpotential basierende Analyse von Phonon-Linienbreiten und -verschiebungen von Thomas May ([May96]), die Frozen-Phonon-Rechnungen zu kubischen Kopplungskoeffizienten von Gerd Birner ([Bir96]) und ihre Ab-initio-Berechnung in den beiden Arbeiten von Michael Schmitt ([Schm96, Schm99]). Aus dem Schlusswort letzterer sei zitiert:

“Zum Abschluß sei angemerkt, daß es [...] eine Reihe weiterer Fragestellungen gibt, zu deren Beantwortung die kubischen Kopplungskoeffizienten benötigt werden. Ein

Beispiel ist die temperaturabhängige Frequenzverschiebung von Phonon-Frequenzen, [...] . Wie bei vielen anderen Problemen auch werden hier allerdings neben den kubischen Kopplungskoeffizienten mindestens noch die Kopplungskoeffizienten vierter Ordnung benötigt.”

Dazu sollte mit dieser Dissertation ein Beitrag geleistet werden. Zusammen mit den laufenden Arbeiten von Gernot Deinzer zu Effekten dritter Ordnung durch eine Ankopplung an elektrische Felder ist eine umfassende Beschreibung der Anharmonik in niedrigen Ordnungen nahe. Aktuelle Molekulardynamik-Methoden eröffnen zudem völlig neue Wege der Untersuchung temperaturabhängiger Phänomene in der Gitterdynamik.

Anhang

Anhang A

Parameter der verwendeten Pseudopotentiale

Hier werden die Parameter der Parametrisierung der verwendeten Pseudopotentiale und ggf. der partiellen Rumpfladungsdichte sowie die Konstruktionsparameter angegeben, zu den Bezeichnungen siehe Abschnitt 2.3.

Das Potential Ge5

Konstruktionsparameter:

$l = 0$: Konfiguration $4s^2 4p^2$, $r_{\text{cut},0} = 1,61 \, a_{\text{B}}$

$l = 1$: Konfiguration $4s^2 4p^2$, $r_{\text{cut},1} = 2,02 \, a_{\text{B}}$

$l = 0$: Konfiguration $4s^1 4p^{0,75} 4d^{0,25}$, $r_{\text{cut},2} = 3,30 \, a_{\text{B}}$

Verwendung einer partiellen Rumpfladungsdichte, mit $x_{\text{nlcc}} = 0,5$.

Parametrisierung:

	α_1	α_2	α_3	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
core	2,400000	2,800000		4,800000	-3,800000				
$l = 0$	2,585392	1,861016	3,969020	-2,447719	-0,959538	0,335345	-0,257848	-0,051829	-0,056337
$l = 1$	2,713055	1,439386	1,927720	-1,419589	-0,918086	-0,101328	0,107254	0,000698	-0,034516
$l = 2$	1,771874	0,950275	1,236236	-1,091804	-0,537139	-0,008300	-0,043383	-0,032008	-0,015563
α_{nlcc}	a_{nlcc}	b_{nlcc}							
0,174411	0,12088	0,99912							

Das Potential Sn3

Konstruktionsparameter:

$l = 0$: Konfiguration $5s^25p^2$, $r_{\text{cut},0} = 2,13 \text{ } a_{\text{B}}$

$l = 1$: Konfiguration $5s^25p^2$, $r_{\text{cut},1} = 2,35 \text{ } a_{\text{B}}$

$l = 0$: Konfiguration $5s^{1,5}5p^{1,25}5d^{0,25}$, $r_{\text{cut},2} = 4,40 \text{ } a_{\text{B}}$

Keine partielle Rumpfladungsdichte.

Parametrisierung:

	α_1	α_2	α_3	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
core	2,600000	2,800000		9,800000 -8,800000					
$l = 0$	3,149690	0,628307	4,507620	-3,758148	-1,493973	1,284419	-0,641709	0,099473	-0,055974
$l = 1$	1,975959	1,342810	2,738552	-1,932208	-1,209677	-0,059626	-0,118784	0,148232	0,025233
$l = 2$	0,620290	0,721281	3,296647	-1,798926	0,065613	0,029312	-0,032433	0,021211	-0,000141

Das Potential Te3

Konstruktionsparameter:

$l = 0$: Konfiguration $5s^25p^4$, $r_{\text{cut},0} = 1,96 \text{ } a_{\text{B}}$

$l = 1$: Konfiguration $5s^25p^4$, $r_{\text{cut},1} = 2,10 \text{ } a_{\text{B}}$

$l = 0$: Konfiguration $5s^{1,5}5p^{3,25}5d^{0,25}$, $r_{\text{cut},2} = 3,70 \text{ } a_{\text{B}}$

Keine partielle Rumpfladungsdichte.

Parametrisierung:

	α_1	α_2	α_3	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
core	2,500000	2,800000		6,300000 -5,300000					
$l = 0$	1,014991	3,836948	5,043078	-4,546559	-1,176911	1,077579	0,537178	-0,242869	-0,049171
$l = 1$	3,535458	2,524530	1,739168	-1,992696	-1,886068	-0,844453	0,012667	-0,121771	0,080743
$l = 2$	1,790453	2,340093	1,349521	-1,900825	1,008582	-0,593909	0,185632	0,063545	-0,028692

Das Potential Te7

Konstruktionsparameter:

$l = 0$: Konfiguration $5s^25p^4$, $r_{\text{cut},0} = 1,96 \text{ } a_{\text{B}}$

$l = 1$: Konfiguration $5s^25p^4$, $r_{\text{cut},1} = 2,10 \text{ } a_{\text{B}}$

$l = 0$: Konfiguration $5s^{1,5}5p^{3,25}5d^{0,25}$, $r_{\text{cut},2} = 3,60 \text{ } a_{\text{B}}$

Verwendung einer partiellen Rumpfladungsdichte, mit $x_{\text{nlcc}} = 0,5$.

Parametrisierung:

	α_1	α_2	α_3	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
core	2,400000	2,900000		4,200000	-3,200000				
$l = 0$	3,185091	2,168236	5,058180	-4,542103	-2,209032	0,145430	-0,117989	-0,014313	-0,019138
$l = 1$	1,217110	2,279589	1,615309	-3,046107	0,602116	-0,155471	0,155476	0,049858	-0,053046
$l = 2$	2,970617	0,939968	0,778487	-1,685036	-1,832542	-0,251452	-0,024262	-0,000696	0,013047
α_{nlcc}	a_{nlcc}	b_{nlcc}							
	0,2800169	0,1790242	0,9222155						

Anhang B

Details zur Auswertung der Selbstenergie-Beiträge

B.1 Paarungsschemata der Phonon-Feldoperatoren

Hier seien die Phononenindizes $(\mathbf{q}j)$ der Übersichtlichkeit halber zu einem Index λ zusammengefasst. $-\lambda$ bezeichnet dann $(-\mathbf{q}j)$, λ' $(\mathbf{q}j')$.

Für den Beitrag des Loop-Diagramms ist der thermische Erwartungswert

$$\left\langle \tilde{B}(\lambda_0, \tau) \tilde{B}(\lambda_1, \tau_1) \tilde{B}(\lambda_2, \tau_1) \tilde{B}(\lambda_3, \tau_1) \tilde{B}(\lambda_4, \tau_1) \tilde{B}(-\lambda'_0, 0) \right\rangle_0$$

auszuwerten, skizziert in Abbildung B.1. Die sechs Phononenindizes müssen in Paaren $(\lambda, -\lambda)$ auftreten. Also muss eines der $\lambda_1 \dots \lambda_4$ gleich $-\lambda_0$ sein, dafür gibt es vier Möglichkeiten. Eines der übrigen muss gleich λ'_0 sein, dafür bleiben noch drei Möglichkeiten. Die beiden noch verbleibenden Indizes sind dann eindeutig einander zugeordnet. Man findet also $4 \cdot 3 = 12$ verschiedene Paarungen.

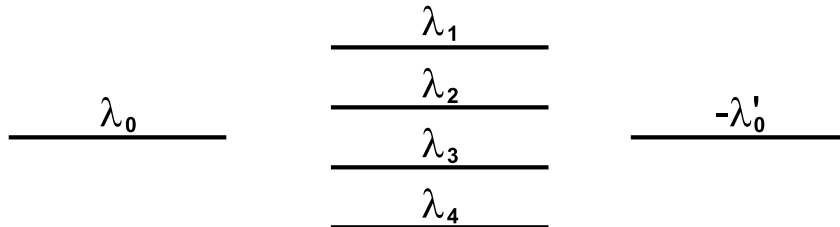


Abbildung B.1: Skizze zur Abzählung der Paarungsschemata für das Loop-Diagramm.

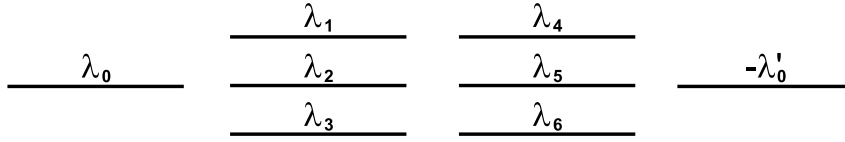


Abbildung B.2: Wie Abbildung B.1, für das Bubble-Diagramm.

Für das Bubble-Diagramm hat man

$$\left\langle \tilde{B}(\lambda_0, \tau) \tilde{B}(\lambda_1, \tau_1) \tilde{B}(\lambda_2, \tau_1) \tilde{B}(\lambda_3, \tau_1) \tilde{B}(\lambda_4, \tau_2) \tilde{B}(\lambda_5, \tau_2) \tilde{B}(\lambda_6, \tau_2) \tilde{B}(-\lambda'_0, 0) \right\rangle_0$$

zu berechnen, siehe Abbildung B.2. Hier muss eines der $\lambda_1 \dots \lambda_3$ gleich $-\lambda_0$ sein (drei Möglichkeiten), eines der $\lambda_4 \dots \lambda_6$ gleich λ'_0 (drei Möglichkeiten). Es verbleiben jeweils zwei Indizes aus $\lambda_1 \dots \lambda'_3$ und $\lambda_4 \dots \lambda_6$, die auf zwei verschiedene Arten gepaart werden können. Damit findet man insgesamt $3 \cdot 3 \cdot 2 = 18$ Paarungsschemata.

B.2 Auswertung der Summationen über die Fourierkoeffizienten ω_{n_i}

Zunächst sei der einfachere Fall vorgestellt, die Berechnung von $\sum_{n_1} g(\mathbf{q}j_1, i\omega_{n_1})$ beim Loop-Diagramm. Zur Auswertung der Summe benutzt man den Residuenkalkül. Mit der Hilfsfunktion

$$\Phi(z) = \frac{1}{\exp(\beta\hbar z) - 1}$$

ist der Wert des Wegintegrals

$$\oint_C dz \Phi(z) g(\mathbf{q}j, z)$$

gleich $2\pi i$ mal die Summe der Residuen von $\Phi(z) g(\mathbf{q}j, z)$ an allen innerhalb des geschlossenen Weges C liegenden Polen. Die Funktion $\Phi(z) g(\mathbf{q}j, z)$ hat an einem Pol z_ζ von Φ das Residuum $\text{Res}_{z_\zeta}(\Phi) \cdot g(\mathbf{q}j, z_\zeta)$, an einem Pol z_ξ von g das Residuum $\text{Res}_{z_\xi}(g) \cdot \Phi(z_\xi)$.

Die Pole von $g(\mathbf{q}j, z) = \frac{1}{\beta\hbar} \frac{2\omega_{\mathbf{q}j}}{\omega_{\mathbf{q}j}^2 - z^2}$ liegen bei $z_\xi = \pm\omega_{\mathbf{q}j}$, mit den Residuen $\mp \frac{1}{\beta\hbar}$. $\Phi(z)$ hat Pole an den Stellen $z_\zeta = \frac{n \cdot 2\pi i}{\beta\hbar} = i\omega_n$, mit den Residuen $\frac{1}{\beta\hbar}$. Verschiebt

man nun den Integrationsweg C ins Unendliche, so klingt die Funktion $\Phi(z) g(\mathbf{q}j, z)$ hinreichend schnell ab, so dass das Wegintegral verschwindet. Aus dem Residuensatz hat man dann durch Summation über alle Pole

$$0 = 2\pi i \left(\sum_{z_\zeta} \frac{1}{\beta\hbar} g(\mathbf{q}j, z_\zeta) + \sum_{z_\xi} \left(\mp \frac{1}{\beta\hbar} \right) \Phi(z_\xi) \right),$$

also

$$0 = \sum_n \frac{1}{\beta\hbar} g(\mathbf{q}j, i\omega_n) + \left(-\frac{1}{\beta\hbar} \right) \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}j}) - 1} + \frac{1}{\beta\hbar} \frac{1}{\exp(-\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}j}) - 1},$$

und damit

$$\begin{aligned} \sum_n g(\mathbf{q}j, i\omega_n) &= \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}j}) - 1} - \frac{1}{\exp(-\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}j}) - 1} \\ &= \frac{2}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}j}) - 1} + 1 = 2n(\mathbf{q}j) + 1. \end{aligned}$$

Die Berechnung der bei der Auswertung des Bubble-Diagramms auftretenden Summe

$$\sum_{n_1} g(\mathbf{q}_1 j_1, i\omega_{n_1}) g(\mathbf{q}_2 j_2, i(\omega_n - \omega_{n_1}))$$

gestaltet sich wesentlich aufwändiger. Zunächst soll die Notation durch die Bezeichnung $\omega_i = \omega_{\mathbf{q}_i j_i}$ gestrafft werden. Nun schreibt man den harmonischen Phonon-Propagator in der Form (siehe (6.15))

$$g(\mathbf{q}_i j_i, i\omega_n) = \frac{1}{\beta\hbar} \left(\frac{1}{\omega_i + i\omega_n} + \frac{1}{\omega_i - i\omega_n} \right).$$

Dann hat man die Summe

$$S = \sum_{n_1} \left(\frac{1}{\beta\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{\omega_1 + i\omega_{n_1}} + \frac{1}{\omega_1 - i\omega_{n_1}} \right) \left(\frac{1}{\omega_2 + i\omega_n - i\omega_{n_1}} + \frac{1}{\omega_2 - i\omega_n + i\omega_{n_1}} \right)$$

zu berechnen. Diese zerfällt in vier Teile,

$$\begin{aligned}
S &= \sum_{n_1} \left(\frac{1}{\beta\hbar} \right)^2 \frac{1}{\omega_1 + i\omega_{n_1}} \frac{1}{\omega_2 + i\omega_n - i\omega_{n_1}} \\
&+ \sum_{n_1} \left(\frac{1}{\beta\hbar} \right)^2 \frac{1}{\omega_1 + i\omega_{n_1}} \frac{1}{\omega_2 - i\omega_n + i\omega_{n_1}} \\
&+ \sum_{n_1} \left(\frac{1}{\beta\hbar} \right)^2 \frac{1}{\omega_1 - i\omega_{n_1}} \frac{1}{\omega_2 + i\omega_n - i\omega_{n_1}} \\
&+ \sum_{n_1} \left(\frac{1}{\beta\hbar} \right)^2 \frac{1}{\omega_1 - i\omega_{n_1}} \frac{1}{\omega_2 - i\omega_n + i\omega_{n_1}} \\
&= S_1 + S_2 + S_3 + S_4.
\end{aligned}$$

Hier soll exemplarisch die Auswertung von S_1 vorgeführt werden. Dazu berechnet man mithilfe des Residuensatzes das Integral

$$\oint_C \Phi(z) F_1(z)$$

mit

$$\Phi(z) = \frac{1}{\exp(\beta\hbar z) - 1} \quad \text{und} \quad F_1(z) = \frac{1}{\omega_1 + z} \frac{1}{\omega_2 + i\omega_n - z},$$

wobei man wieder den Integrationsweg C nach Unendlich verschiebt. Die Pole von Φ sind die $i\omega_{n_1}$ mit den Residuen $\frac{1}{\beta\hbar}$. F_1 hat zwei Pole erster Ordnung bei $z_1 = -\omega_1$ und $z_2 = \omega_2 + i\omega_n$. Das Residuum einer Funktion $f(z)$ an einem Pol z_ξ erster Ordnung ist gleich $\lim_{z \rightarrow z_\xi} (z - z_\xi) f(z)$. Also hat F_1 bei z_1 das Residuum $\frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + i\omega_n}$, bei z_2 das Residuum $-\frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + i\omega_n}$.

Das Integral verschwindet wieder. Damit hat man aus dem Residuensatz

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{z_\zeta} \text{Res}_{z_\zeta}(\Phi) \cdot F_1(z_\zeta) + \text{Res}_{z_1}(F_1) \cdot \Phi(z_1) + \text{Res}_{z_2}(F_1) \cdot \Phi(z_2) \\
&= \frac{1}{\beta\hbar} \sum_{n_1} F_1(i\omega_{n_1}) + \frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + i\omega_n} \frac{1}{\exp(-\beta\hbar\omega_1) - 1} \\
&\quad - \frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + i\omega_n} \frac{1}{\exp(\beta\hbar(\omega_2 + i\omega_n)) - 1},
\end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} \sum_{n_1} \frac{1}{\omega_1 + i\omega_{n_1}} \frac{1}{\omega_2 + i\omega_n - i\omega_{n_1}} &= \\ &= \frac{\beta\hbar}{\omega_1 + \omega_2 + i\omega_n} \left(\frac{1}{\exp(i\beta\hbar\omega_n) \exp(\beta\hbar\omega_2) - 1} - \frac{1}{\exp(-\beta\hbar\omega_1) - 1} \right). \end{aligned}$$

Hierin ist $\exp(i\beta\hbar\omega_n) = 1$. Also ist der erste Ausdruck in der Klammer gleich n_2 . Der zweite ist

$$\frac{1}{\exp(-\beta\hbar\omega_1) - 1} = -\frac{\exp(\beta\hbar\omega_1)}{\exp(\beta\hbar\omega_1) - 1} = -(n_1 + 1).$$

Damit ist schließlich

$$S_1 = \frac{1}{\beta\hbar} \frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + i\omega_n} (n_1 + n_2 + 1).$$

Die Berechnung der drei anderen Beiträge verläuft völlig analog und ergibt die übrigen drei Terme in Gleichung (6.34).

Anhang C

Stützstellen für die Interpolation der dynamischen Tensoren dritter Ordnung

In der folgenden Tabelle sind die 42 Stützstellen $(\mathbf{q}', \mathbf{q}'')$ aufgelistet, auf denen die dynamischen Tensoren für ein $(4 \times 4 \times 4) \times (4 \times 4 \times 4)$ -Netz im reziproken Raum unter Ausnutzung aller Symmetrieeigenschaften berechnet werden müssen. Die letzte Spalte gibt die Anzahl der zum jeweiligen $(\mathbf{q}', \mathbf{q}'')$ -Paar symmetrieäquivalenten Paare an.

\mathbf{q}'	\mathbf{q}''	$w_{\mathbf{q}'\mathbf{q}''}$	\mathbf{q}'	\mathbf{q}''	$w_{\mathbf{q}'\mathbf{q}''}$	\mathbf{q}'	\mathbf{q}''	$w_{\mathbf{q}'\mathbf{q}''}$
0 0 0	0 0 0	1	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} -\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	144	$\frac{1}{2} 0 0$	0 1 0	72
0 0 0	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	24	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} -\frac{1}{4} \frac{3}{4}$	288	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$1 \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	72
0 0 0	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	12	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	288	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	288
0 0 0	$\frac{1}{2} 0 0$	18	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0 0$	144	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} -\frac{1}{4}$	144
0 0 0	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	72	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	36	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} -\frac{1}{4} \frac{3}{4}$	288
0 0 0	$1 \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	36	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} -\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	72	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	144
0 0 0	1 0 0	9	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} -\frac{1}{4} \frac{3}{4}$	144	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	0 1 0	144
0 0 0	$1 \frac{1}{2} 0$	18	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	144	$1 \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	36
$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	24	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{1}{2} 0 0$	18	$1 \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 1 -\frac{1}{2}$	48
$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} -\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	72	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	72	$1 \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	48
$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} 0 0$	144	$\frac{1}{2} 0 0$	$0 \frac{1}{2} 0$	72	$1 \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2} 0$	72
$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	144	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} -\frac{1}{4}$	144	$1 \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	0 1 0	72
$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$1 \frac{1}{2} -\frac{1}{2}$	72	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	144	1 0 0	0 1 0	6
$\frac{1}{4} \frac{1}{4} -\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	144	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} -\frac{1}{4}$	144	1 0 0	$\frac{1}{2} 1 0$	18

Anhang D

Details und Ergebnisse der Berechnung der Tensoren

$$D^4(\bar{q}_i \ (-\bar{q}_i) \ 0 \ 0)$$

In den folgenden Abschnitten sind die für die dynamischen Tensoren vierter Ordnung $D^4(\bar{q}_i \ (-\bar{q}_i) \ 0 \ 0)$ zu berechnenden Parameter angegeben. Zunächst zeigt jeweils eine Tabelle die Symmetrieeigenschaften bezüglich der kartesischen Indizes. Dann sind die aus den Gleichungen (6.65) und (6.66) zusätzlich für die Basisindizes (κ, κ') resultierenden Forderungen an die Parameter zusammengefasst; dabei sind die (κ, κ') als obere Indizes an den Parametern notiert. Anschließend sind die Zusammenhänge zwischen diesen Parametern und den mit der Frozen-Phonon-Methode berechneten Größen beschrieben, und zuletzt die berechneten Werte der jeweiligen Parameter aufgelistet.

D.1 $\bar{\mathbf{q}}_0 = (0 \ 0 \ 0)$

Symmetrieeigenschaften:

$D_{\alpha\alpha'xx}^4 =$ $\begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'xy}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'xz}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$D_{\alpha\alpha'yx}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'yy}^4 =$ $\begin{pmatrix} a_2 & 0 & 0 \\ 0 & a_1 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'yz}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b \\ 0 & b & 0 \end{pmatrix}$
$D_{\alpha\alpha'zx}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'zy}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b \\ 0 & b & 0 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'zz}^4 =$ $\begin{pmatrix} a_2 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_1 \end{pmatrix}$

Parameter für jedes Paar (κ, κ') : a_1, a_2, b .

$$a_{1/2}^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad b^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad a_{1/2}^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad b^{(22)} \in \mathbb{R},$$

$$a_{1/2}^{(12)} = \left(a_{1/2}^{(21)}\right)^*, \quad b^{(12)} = \left(b^{(21)}\right)^*.$$

Auswertung der Frozen-Phonon-Rechnungen:

Zur Berechnung der Parameter genügt es, die Tensoren für $(\alpha'', \alpha''') = (x, x)$ und $(\alpha'', \alpha''') = (x, y)$ auszuwerten.

Die Auslenkungsmuster $\boldsymbol{\xi}(\kappa = 1)$ entsprechen der Position $\boldsymbol{\tau}_1 = (\xi_{0,x}, \xi_{0,y}, \xi_{0,z})$ des ersten Basisatoms. Da aufgrund der akustischen Summenregel nur die Tensoren zu $(\kappa'' = 1, \kappa''' = 1)$ berechnet werden müssen, sitzt das zweite Basisatom immer bei seiner symmetrischen Position $\boldsymbol{\tau}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. In der folgenden Tabelle sind die benutzten Auslenkungsmuster und die entsprechenden Basispositionen angegeben. Die vierte Spalte enthält die Einträge der aus den Gleichungen (6.80), (6.82) bzw. (6.84) resultierenden Matrizen $\frac{1}{\xi_0} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{\kappa\kappa'}((-\mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}]$, ausgedrückt in den Parametern des dynamischen Tensors.

	$\xi_\alpha(1)$	τ_1	$\frac{1}{\xi_0} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}_{\kappa\kappa'}((-q_1) \ q_1) [\xi]$
$\xi^{(I)}$	$\xi_0 \cdot \delta_{\alpha,x}$	$(\xi_0, 0, 0)$	$\begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 \end{pmatrix}$
$\xi^{(IIa)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} + \delta_{\alpha,y})$	$(\xi_0, \xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + a_2 & 2b & 0 \\ 2b & a_1 + a_2 & 0 \\ 0 & 0 & 2a_2 \end{pmatrix}$
$\xi^{(IIb)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} - \delta_{\alpha,y})$	$(\xi_0, -\xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + a_2 & -2b & 0 \\ -2b & a_1 + a_2 & 0 \\ 0 & 0 & 2a_2 \end{pmatrix}$

Berechnete Parameter:

	Realteil	Imaginärteil
$a_1^{(11)}$	115,2810	0
$a_2^{(11)}$	27,2156	0
$b^{(11)}$	26,7650	0
$a_1^{(12)}$	-115,2810	0
$a_2^{(12)}$	-27,2156	0
$b^{(12)}$	-26,7650	0
$a_1^{(21)}$	-115,2810	0
$a_2^{(21)}$	-27,2156	0
$b^{(21)}$	-26,7650	0
$a_1^{(22)}$	115,2810	0
$a_2^{(22)}$	27,2156	0
$b^{(22)}$	26,7650	0

D.2 $\bar{\mathbf{q}}_1 = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{2}{3} & 0 \end{pmatrix}$

Symmetrieeigenschaften:

$D_{\alpha\alpha'xx}^4 =$ $\begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'xy}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & b_1 & 0 \\ b_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'xz}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$D_{\alpha\alpha'yx}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & b_1 & 0 \\ b_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'yy}^4 =$ $\begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_2 & 0 \\ 0 & 0 & e_1 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'yz}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_2 \\ 0 & b_1 & 0 \end{pmatrix}$
$D_{\alpha\alpha'zx}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'zy}^4 =$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_2 \\ 0 & b_1 & 0 \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'zz}^4 =$ $\begin{pmatrix} a_3 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_1 \end{pmatrix}$

Parameter für jedes Paar (κ, κ') : $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, c, e_1, e_2$.

$$a_{1/2/3}^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad c^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad e_{1/2}^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad a_{1/2/3}^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad c^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad e_{1/2}^{(22)} \in \mathbb{R},$$

$$b_1^{(11)} = \left(b_2^{(11)}\right)^*, \quad b_1^{(22)} = \left(b_2^{(22)}\right)^*,$$

$$a_{1/2/3}^{(12)} = \left(a_{1/2/3}^{(21)}\right)^*, \quad c^{(12)} = \left(c^{(21)}\right)^*, \quad e_{1/2}^{(12)} = \left(e_{1/2}^{(21)}\right)^*,$$

$$b_1^{(12)} = \left(b_2^{(21)}\right)^*, \quad b_2^{(12)} = \left(b_1^{(21)}\right)^*.$$

Auswertung der Frozen-Phonon-Rechnungen:

Berechnet werden müssen die Tensoren für $(\alpha'', \alpha''') = (x, x), (x, y), (x, z), (y, y)$.
Daraus resultiert die folgende Tabelle:

	$\xi_\alpha(1)$	$\boldsymbol{\tau}_1$	$\frac{1}{\xi_0} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}_{\kappa\kappa'}((- \mathbf{q}_1) \mid \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}]$
$\boldsymbol{\xi}^{(I)}$	$\xi_0 \cdot \delta_{\alpha,x}$	$(\xi_0, 0, 0)$	$\begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(II)}$	$\xi_0 \cdot \delta_{\alpha,y}$	$(0, \xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_2 & 0 \\ 0 & 0 & e_1 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(IIIa)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} + \delta_{\alpha,y})$	$(\xi_0, \xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + e_1 & 2b_1 & 0 \\ 2b_2 & a_2 + e_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 + e_1 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(IIIb)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} - \delta_{\alpha,y})$	$(\xi_0, -\xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + e_1 & -2b_1 & 0 \\ -2b_2 & a_2 + e_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 + e_1 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(IVa)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} + \delta_{\alpha,z})$	$(\xi_0, 0, \xi_0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + a_3 & 0 & 2c \\ 0 & 2a_2 & 0 \\ 2c & 0 & a_1 + a_3 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(IVb)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} - \delta_{\alpha,z})$	$(\xi_0, 0, -\xi_0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + a_3 & 0 & -2c \\ 0 & 2a_2 & 0 \\ -2c & 0 & a_1 + a_3 \end{pmatrix}$

Berechnete Parameter:

	Realteil	Imaginärteil
$a_1^{(11)}$	90,6806	0
$a_2^{(11)}$	-0,3598	0
$a_3^{(11)}$	19,9607	0
$b_1^{(11)}$	1,1109	0
$b_2^{(11)}$	1,1109	0
$c^{(11)}$	20,8768	0
$e_1^{(11)}$	8,5779	0
$e_2^{(11)}$	76,5716	0
$a_1^{(12)}$	37,7330	-65,3036
$a_2^{(12)}$	0,2107	0,1310
$a_3^{(12)}$	7,7051	-13,2934
$b_1^{(12)}$	2,2473	-3,8925
$b_2^{(12)}$	0,4283	-0,7417
$c^{(12)}$	8,1092	-14,0455
$e_1^{(12)}$	3,0988	-5,2978
$e_2^{(12)}$	-14,8759	26,2643

	Realteil	Imaginärteil
$a_1^{(21)}$	37,7330	65,3036
$a_2^{(21)}$	0,2107	-0,1310
$a_3^{(21)}$	7,7051	13,2934
$b_1^{(21)}$	0,4283	0,7417
$b_2^{(21)}$	2,2473	3,8925
$c^{(21)}$	8,1092	14,0455
$e_1^{(21)}$	3,0988	5,2978
$e_2^{(21)}$	-14,8759	-26,2643
$a_1^{(22)}$	71,7990	0
$a_2^{(22)}$	-7,1081	0
$a_3^{(22)}$	11,0293	0
$b_1^{(22)}$	0,6270	0
$b_2^{(22)}$	0,6270	0
$c^{(22)}$	12,4519	0
$e_1^{(22)}$	0,2057	0
$e_2^{(22)}$	54,6517	0

D.3 $\bar{\mathbf{q}}_2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 1 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$

Symmetrieeigenschaften:

$D^4_{\alpha\alpha'xx} =$ $\begin{pmatrix} a_1 & 0 & c_1 \\ 0 & a_2 & 0 \\ c_2 & 0 & a_3 \end{pmatrix}$	$D^4_{\alpha\alpha'xy} =$ $\begin{pmatrix} 0 & b_1 & 0 \\ b_2 & 0 & b_3 \\ 0 & b_4 & 0 \end{pmatrix}$	$D^4_{\alpha\alpha'xz} =$ $\begin{pmatrix} e_1 & 0 & c_4 \\ 0 & e_2 & 0 \\ c_4 & 0 & e_1 \end{pmatrix}$
$D^4_{\alpha\alpha'yx} =$ $\begin{pmatrix} 0 & b_1 & 0 \\ b_2 & 0 & b_3 \\ 0 & b_4 & 0 \end{pmatrix}$	$D^4_{\alpha\alpha'yy} =$ $\begin{pmatrix} f_1 & 0 & c_3 \\ 0 & f_2 & 0 \\ c_3 & 0 & f_1 \end{pmatrix}$	$D^4_{\alpha\alpha'yz} =$ $\begin{pmatrix} 0 & b_4 & 0 \\ b_3 & 0 & b_2 \\ 0 & b_1 & 0 \end{pmatrix}$
$D^4_{\alpha\alpha'zx} =$ $\begin{pmatrix} e_1 & 0 & c_4 \\ 0 & e_2 & 0 \\ c_4 & 0 & e_1 \end{pmatrix}$	$D^4_{\alpha\alpha'zy} =$ $\begin{pmatrix} 0 & b_4 & 0 \\ b_3 & 0 & b_2 \\ 0 & b_1 & 0 \end{pmatrix}$	$D^4_{\alpha\alpha'zz} =$ $\begin{pmatrix} a_3 & 0 & c_2 \\ 0 & a_2 & 0 \\ c_1 & 0 & a_1 \end{pmatrix}$

Parameter für jedes Paar (κ, κ') : $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, b_4, c_1, c_2, c_3, c_4, e_1, e_2, f_1, f_2$.

$$a_{1/2/3}^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad c_{3/4}^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad e_{1/2}^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad f_{1/2}^{(11)} \in \mathbb{R},$$

$$b_1^{(11)} = \left(b_2^{(11)}\right)^*, \quad b_3^{(11)} = \left(b_4^{(11)}\right)^*, \quad c_1^{(11)} = \left(c_2^{(11)}\right)^*,$$

$$a_{1/2/3}^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad c_{3/4}^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad e_{1/2}^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad f_{1/2}^{(22)} \in \mathbb{R},$$

$$b_1^{(22)} = \left(b_2^{(22)}\right)^*, \quad b_3^{(22)} = \left(b_4^{(22)}\right)^*, \quad c_1^{(22)} = \left(c_2^{(22)}\right)^*,$$

$$a_{1/2/3}^{(12)} = \left(a_{1/2/3}^{(21)}\right)^*, \quad c_{3/4}^{(12)} = \left(c_{3/4}^{(21)}\right)^*, \quad e_{1/2}^{(12)} = \left(e_{1/2}^{(21)}\right)^*, \quad f_{1/2}^{(12)} = \left(f_{1/2}^{(21)}\right)^*,$$

$$b_1^{(12)} = \left(b_2^{(21)}\right)^*, \quad b_2^{(12)} = \left(b_1^{(21)}\right)^*, \quad b_3^{(12)} = \left(b_4^{(21)}\right)^*, \quad b_4^{(12)} = \left(b_3^{(21)}\right)^*,$$

$$c_1^{(12)} = \left(c_2^{(21)}\right)^*, \quad c_2^{(12)} = \left(c_1^{(21)}\right)^*.$$

Auswertung der Frozen-Phonon-Rechnungen:

Zu berechnende Tensoren: $(\alpha'', \alpha''') = (x, x), (x, y), (x, z), (y, y)$.

Auswertung:

	$\xi_\alpha(1)$	$\boldsymbol{\tau}_1$	$\frac{1}{\xi_0} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}_{\kappa\kappa'}((- \mathbf{q}_1) \mathbf{q}_1) [\boldsymbol{\xi}]$
$\boldsymbol{\xi}^{(I)}$	$\xi_0 \cdot \delta_{\alpha,x}$	$(\xi_0, 0, 0)$	$\begin{pmatrix} a_1 & 0 & c_1 \\ 0 & a_2 & 0 \\ c_2 & 0 & a_3 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(II)}$	$\xi_0 \cdot \delta_{\alpha,y}$	$(0, \xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} f_1 & 0 & c_3 \\ 0 & f_2 & 0 \\ c_3 & 0 & f_1 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(IIIa)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} + \delta_{\alpha,y})$	$(\xi_0, \xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + f_1 & 2b_1 & c_1 + c_3 \\ 2b_2 & a_2 + f_2 & 2b_3 \\ c_2 + c_3 & 2b_4 & a_3 + f_1 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(IIIb)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} - \delta_{\alpha,y})$	$(\xi_0, -\xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + f_1 & -2b_1 & c_1 + c_3 \\ -2b_2 & a_2 + f_2 & -2b_3 \\ c_2 + c_3 & -2b_4 & a_3 + f_1 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(IVa)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} + \delta_{\alpha,z})$	$(\xi_0, 0, \xi_0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + a_3 + 2e_1 & 0 & c_1 + c_2 + 2c_4 \\ 0 & 2a_2 + 2e_2 & 0 \\ c_1 + c_2 + 2c_4 & 0 & a_1 + a_3 + 2e_1 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\xi}^{(IVb)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} - \delta_{\alpha,z})$	$(\xi_0, 0, -\xi_0)$	$\begin{pmatrix} a_1 + a_3 - 2e_1 & 0 & c_1 + c_2 - 2c_4 \\ 0 & 2a_2 - 2e_2 & 0 \\ c_1 + c_2 - 2c_4 & 0 & a_1 + a_3 - 2e_1 \end{pmatrix}$

Berechnete Parameter:

	Realteil	Imaginärteil
$a_1^{(11)}$	56,5041	0
$a_2^{(11)}$	7,5676	0
$a_3^{(11)}$	3,2798	0
$b_1^{(11)}$	0,2494	0
$b_2^{(11)}$	0,2494	0
$b_3^{(11)}$	1,9213	0
$b_4^{(11)}$	1,9213	0
$c_1^{(11)}$	1,5273	0
$c_2^{(11)}$	1,5273	0
$c_3^{(11)}$	0,7659	0
$c_4^{(11)}$	5,0348	0
$e_1^{(11)}$	0,4743	0
$e_2^{(11)}$	0,6983	0
$f_1^{(11)}$	-1,8669	0
$f_2^{(11)}$	81,9100	0
$a_1^{(12)}$	24,8964	0
$a_2^{(12)}$	-5,2069	0
$a_3^{(12)}$	3,5571	0
$b_1^{(12)}$	-4,7191	0
$b_2^{(12)}$	0,3357	0
$b_3^{(12)}$	0	0
$b_4^{(12)}$	-0,6376	0
$c_1^{(12)}$	1,6790	0
$c_2^{(12)}$	0	0
$c_3^{(12)}$	-1,9531	0
$c_4^{(12)}$	4,2341	0
$e_1^{(12)}$	1,2438	0
$e_2^{(12)}$	-0,2600	0
$f_1^{(12)}$	-0,8949	0
$f_2^{(12)}$	-63,2672	0

	Realteil	Imaginärteil
$a_1^{(21)}$	24,8964	0
$a_2^{(21)}$	-5,2069	0
$a_3^{(21)}$	3,5571	0
$b_1^{(21)}$	0,3357	0
$b_2^{(21)}$	-4,7191	0
$b_3^{(21)}$	-0,6376	0
$b_4^{(21)}$	0	0
$c_1^{(21)}$	0	0
$c_2^{(21)}$	1,6790	0
$c_3^{(21)}$	-1,9531	0
$c_4^{(21)}$	4,2341	0
$e_1^{(21)}$	1,2438	0
$e_2^{(21)}$	-0,2600	0
$f_1^{(21)}$	-0,8949	0
$f_2^{(21)}$	-63,2672	0
$a_1^{(22)}$	44,2998	0
$a_2^{(22)}$	-1,0207	0
$a_3^{(22)}$	-1,1260	0
$b_1^{(22)}$	-0,3042	0
$b_2^{(22)}$	-0,3042	0
$b_3^{(22)}$	0,7844	0
$b_4^{(22)}$	0,7844	0
$c_1^{(22)}$	-0,3311	0
$c_2^{(22)}$	-0,3311	0
$c_3^{(22)}$	-0,8450	0
$c_4^{(22)}$	0,8693	0
$e_1^{(22)}$	1,1931	0
$e_2^{(22)}$	0,5711	0
$f_1^{(22)}$	-6,6837	0
$f_2^{(22)}$	67,2998	0

D.4 $\bar{\mathbf{q}}_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}$

Symmetrieeigenschaften:

$D_{\alpha\alpha'xx}^4 =$ $\begin{pmatrix} a & c & c \\ d & b & e \\ d & e & b \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'xy}^4 =$ $\begin{pmatrix} f & h & i \\ h & f & -i \\ j & -j & g \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'xz}^4 =$ $\begin{pmatrix} f & i & h \\ j & g & -j \\ h & -i & f \end{pmatrix}$
$D_{\alpha\alpha'yx}^4 =$ $\begin{pmatrix} f & h & i \\ h & f & -i \\ j & -j & g \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'yy}^4 =$ $\begin{pmatrix} b & d & -e \\ c & a & -c \\ -e & -d & b \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'yz}^4 =$ $\begin{pmatrix} -g & -j & -j \\ -i & -f & h \\ -i & h & -f \end{pmatrix}$
$D_{\alpha\alpha'zx}^4 =$ $\begin{pmatrix} f & i & h \\ j & g & -j \\ h & -i & f \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'zy}^4 =$ $\begin{pmatrix} -g & -j & -j \\ -i & -f & h \\ -i & h & -f \end{pmatrix}$	$D_{\alpha\alpha'zz}^4 =$ $\begin{pmatrix} b & -e & d \\ -e & b & -d \\ c & -c & a \end{pmatrix}$

Parameter für jedes Paar (κ, κ') : $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$.

$$\begin{aligned}
 &a^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad b^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad e^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad f^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad g^{(11)} \in \mathbb{R}, \quad h^{(11)} \in \mathbb{R}, \\
 &c^{(11)} = (d^{(11)})^*, \quad d^{(11)} = (c^{(11)})^*, \quad i^{(11)} = (j^{(11)})^*, \quad j^{(11)} = (i^{(11)})^*, \\
 &a^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad b^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad e^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad f^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad g^{(22)} \in \mathbb{R}, \quad h^{(22)} \in \mathbb{R}, \\
 &c^{(22)} = (d^{(22)})^*, \quad d^{(22)} = (c^{(22)})^*, \quad i^{(22)} = (j^{(22)})^*, \quad j^{(22)} = (i^{(22)})^*, \\
 &a^{(12)} = (a^{(21)})^*, \quad b^{(12)} = (b^{(21)})^*, \quad e^{(12)} = (e^{(21)})^*, \quad f^{(12)} = (f^{(21)})^*, \\
 &g^{(12)} = (g^{(21)})^*, \quad h^{(12)} = (h^{(21)})^*, \\
 &c^{(12)} = (d^{(21)})^*, \quad d^{(12)} = (c^{(21)})^*, \quad i^{(12)} = (j^{(21)})^*, \quad j^{(12)} = (i^{(21)})^*.
 \end{aligned}$$

Auswertung der Frozen-Phonon-Rechnungen:

Zu berechnende Tensoren: $(\alpha'', \alpha''') = (x, x), (x, y)$.

Auswertung:

	$\xi_\alpha(1)$	τ_1	$\frac{1}{\xi_0} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}_{\kappa\kappa'}((-q_1) \mid q_1) [\xi]$
$\xi^{(I)}$	$\xi_0 \cdot \delta_{\alpha,x}$	$(\xi_0, 0, 0)$	$\begin{pmatrix} a & c & c \\ d & b & e \\ d & e & b \end{pmatrix}$
$\xi^{(IIa)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} + \delta_{\alpha,y})$	$(\xi_0, \xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} a+b+2f & c+d+2h & c-e+2i \\ c+d+2h & a+b+2f & -c+e-2i \\ d-e+2j & -d+e-2j & 2b+2g \end{pmatrix}$
$\xi^{(IIb)}$	$\xi_0 \cdot (\delta_{\alpha,x} - \delta_{\alpha,y})$	$(\xi_0, -\xi_0, 0)$	$\begin{pmatrix} a+b-2f & c+d-2h & c-e-2i \\ c+d-2h & a+b-2f & -c+e+2i \\ d-e-2j & -d+e+2j & 2b-2g \end{pmatrix}$

Berechnete Parameter:

	Realteil	Imaginärteil
$a^{(11)}$	45,8585	0
$b^{(11)}$	0,3352	0
$c^{(11)}$	2,9513	0
$d^{(11)}$	2,9513	0
$e^{(11)}$	-1,6631	0
$f^{(11)}$	0,1538	0
$g^{(11)}$	0,5752	0
$h^{(11)}$	0,8156	0
$i^{(11)}$	-1,4456	0
$j^{(11)}$	-1,4456	0
$a^{(12)}$	-12,9183	-22,3663
$b^{(12)}$	-0,6734	-1,1573
$c^{(12)}$	-0,4668	-0,8138
$d^{(12)}$	-0,5482	-0,9581
$e^{(12)}$	0	0
$f^{(12)}$	-0,7574	-1,3291
$g^{(12)}$	-6,4063	-11,0712
$h^{(12)}$	-0,5796	-0,9869
$i^{(12)}$	0,1557	0,2869
$j^{(12)}$	0,2243	0,4642

	Realteil	Imaginärteil
$a^{(21)}$	-12,9183	22,3663
$b^{(21)}$	-0,6734	1,1573
$c^{(21)}$	-0,5482	0,9581
$d^{(21)}$	-0,4668	0,8138
$e^{(21)}$	0	0
$f^{(21)}$	-0,7574	1,3291
$g^{(21)}$	-6,4063	11,0712
$h^{(21)}$	-0,5796	0,9869
$i^{(21)}$	0,0871	-0,1095
$j^{(21)}$	0,1557	-0,2869
$a^{(22)}$	39,5277	0
$b^{(22)}$	-2,3439	0
$c^{(22)}$	-0,9983	0
$d^{(22)}$	-0,9983	0
$e^{(22)}$	-1,1329	0
$f^{(22)}$	0,9548	0
$g^{(22)}$	-0,1456	0
$h^{(22)}$	-1,3895	0
$i^{(22)}$	-0,3232	0
$j^{(22)}$	-0,3232	0

Anhang E

Ergebnisse erster Molekulardynamik-Rechnungen

Für die kubische Phase von Germaniumtellurid wurden erste Testrechnungen mit einer Molekulardynamik-Methode durchgeführt. Sie sollen aufzeigen, was prinzipiell mit diesen Verfahren untersucht werden kann. Verwendet wurde das in Kapitel 3 schon erwähnte Paket “Vienna ab-initio Simulation Package” (VASP). Die Methode ist unter anderem in Referenz [Kre96] umfassend beschrieben. Im Gegensatz etwa zur Car-Parrinello-Methode wird das Elektronensystem bei jedem Zeitschritt mithilfe einer Conjugate-gradients-Technik vollständig relaxiert. Zur Integration der Bewegungsgleichungen der Ionen wird der Verlet-Algorithmus benutzt. Die Temperatur wird in der Simulation über die mittlere kinetische Energie der Ionen mit einem Nosé-Hoover-Thermostat kontrolliert. Zur Beschreibung der Elektron-Ion-Wechselwirkung werden ultrasofte (Vanderbilt-) Pseudopotentiale verwendet.

Durch die Möglichkeit, für die Simulation eine definierte Temperatur vorzugeben, stellt die Molekulardynamik eine attraktive Methode zur Untersuchung temperaturabhängiger Schwingungseigenschaften des Gitters dar. Da für das interionische Potential keine weiteren Näherungen gemacht werden, sind auch anharmonische Potentialanteile vollständig enthalten.

Aus den berechneten Ortsraum-Trajektorien erhält man durch Fouriertransformation Informationen über das zugehörige Frequenzspektrum. Die Verwendung von nur einer Elementarzelle in der Simulation (welche dann periodisch im Raum fortgesetzt wird) entspricht der Einschränkung auf den Wellenvektor $\mathbf{q} = 0$. Da ferner durch die Periodizität makroskopische Felder nicht berücksichtigt werden, erhält man auch in polaren Materialien keine LO-TO-Aufspaltung. So kann das Temperaturverhalten der TO-Mode am Gammapunkt untersucht werden. Dabei wurde wiederum der Effekt der thermischen Ausdehnung dadurch einbezogen, dass vom relaxierten

Gitterparameter für $T = 0\text{ K}$ ausgehend für andere Temperaturen die aus dem Temperaturverlauf der thermischen Ausdehnung ([Tou77]) resultierende Gitterkonstante verwendet wurde.

Abbildung E.1 zeigt zunächst stellvertretend die y -Koordinate der Trajektorien des Ge- und des Te-Ions bei zwei simulierten Temperaturen $T = 100\text{ K}$ und $T = 900\text{ K}$. Berechnet wurden 4000 Zeitschritte á 3,0 fs, entsprechend einer Gesamtdauer der Simulation von 12 ps. Die Ordinate ist jeweils die Auslenkung in Einheiten der kubischen Gitterkonstante. Man erkennt einen deutlichen Unterschied sowohl in der Schwingungsfrequenz als auch in der Schwingungsform. Dabei ist zu beachten, dass das System bei jedem Simulationslauf aus den symmetrischen Basispositionen heraus startet, aber mit zufällig initialisierten Geschwindigkeiten gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung bei der gewählten Temperatur. Somit stellt sich erst nach vielen Schwingungsperioden ein gutes Gleichgewicht ein. Für eine qualitative Untersuchung müssten also noch deutlich mehr Zeitschritte simuliert werden.

Durch eine einfache Fouriertransformation kann aus den Ortsraumtrajektorien das Frequenzspektrum berechnet werden. Dabei zeigen die Transformaten der x -, y - und z -Koordinaten beider Atome erwartungsgemäß im Wesentlichen dieselben Ergebnisse. In Abbildung E.2 sind die Spektren für die vier Temperaturen 20 K, 100 K, 500 K und 900 K dargestellt. Man erkennt zweierlei: Erstens ist die Frequenz stark von der Temperatur abhängig, und zum Zweiten treten für niedrige Temperaturen deutlich Obertöne auf. Nicht zu beobachten ist dagegen ein wirkliches Soft-Mode-Verhalten. Dies lässt die kurze Simulationsdauer auch nicht erwarten. Aufgrund des relativ kleinen Zeitfensters, für das die Simulation durchgeführt wurde, sind über Frequenzen unterhalb von 0,5 THz keine vernünftigen Aussagen möglich. Vielmehr führen die Gitterionen, angeregt durch die Startbedingungen, Schwingungen um ihre Ruhelagen aus. Diese Ruhelagen verändern sich jedoch selbst mit der Zeit. Das kann man verfolgen, indem man aus den Trajektorien einfache lineare Trendgeraden berechnet. Diese sind für die vier Temperaturen in Abbildung E.3 gegenübergestellt, auch hier bezeichnet die y -Achse wieder die Position in Einheiten von a_0 . Auch wenn dies nur ein sehr grobes Werkzeug darstellt, kann man doch deutlich erkennen, dass sich die Ruhelagen (dargestellt ist jeweils die des Ge-Ions) für niedrige Temperaturen während der Simulationsdauer deutlich von ihren symmetrischen Positionen entfernen, wogegen dies bei hohen Temperaturen kaum zu beobachten ist. Um weitergehende Aussagen treffen zu können müssten aber die Rechnungen für mehrere andere Startbedingungen und wiederum auch längere Simulationszeiten wiederholt werden.

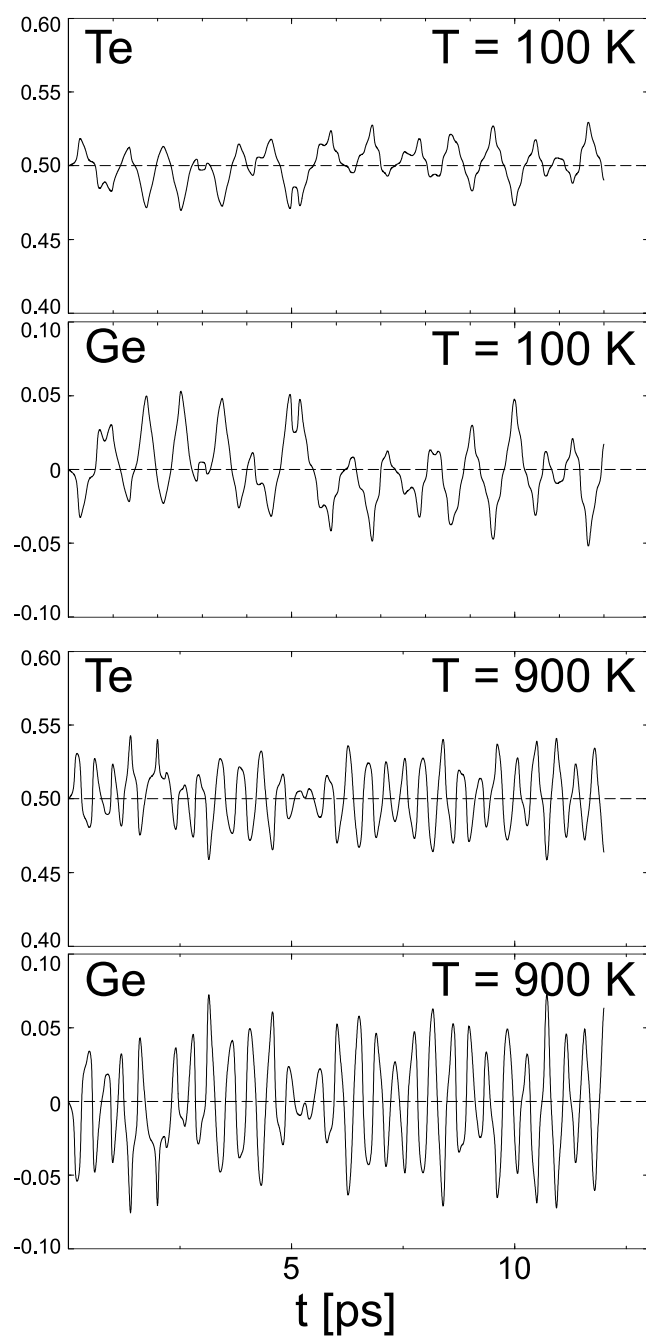


Abbildung E.1: Ortsraumtrajektorien des Ge- und des Te-Ions aus Simulationen mit $T = 100$ K und $T = 900$ K.

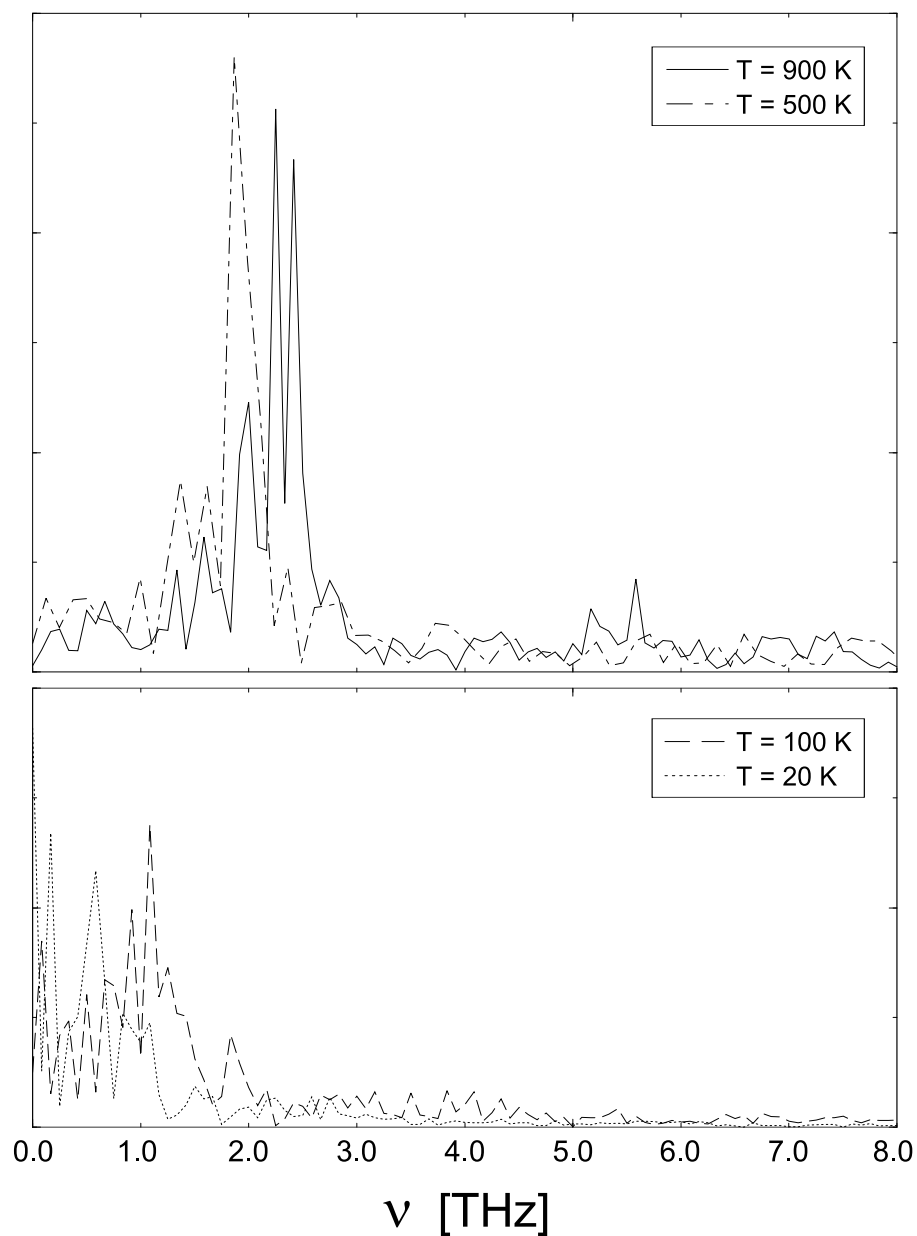


Abbildung E.2: Aus den Trajektorien resultierende Frequenzspektren für die Temperaturen 20 K, 100 K, 500 K und 900 K.

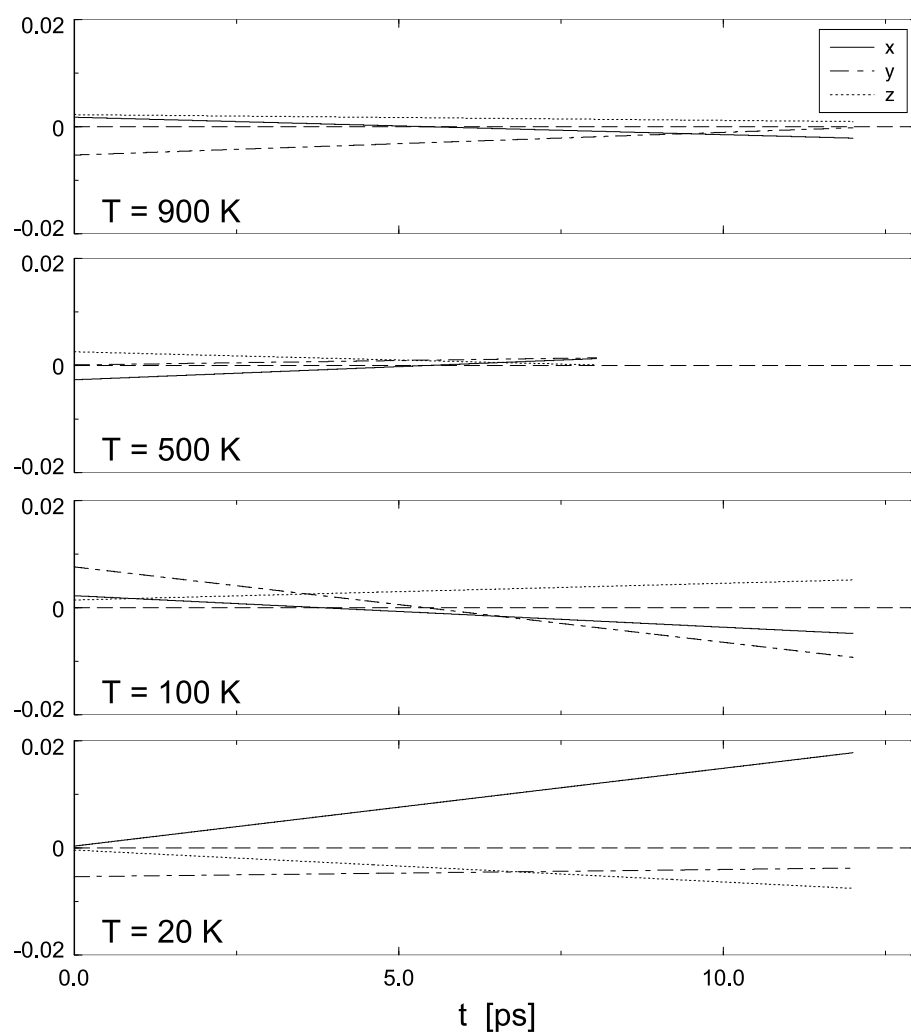


Abbildung E.3: Zeitliche Entwicklung der Ruhelage des Ge-Ions für die vier simulierten Temperaturen.

Diese ersten Tests zeigen schon, dass sich auf diese Weise anders geartete, interessante Einblicke in die temperaturabhängige Dynamik des Gitters gewinnen lassen. Wie aber an mehreren Stellen angemerkt wären für eine detailliertere Untersuchung wesentlich mehr Rechnungen mit deutlich längeren Laufzeiten vonnöten, was den Aufwand an Rechenkapazitäten in die Höhe treibt. Gerade durch die gute Parallelisierbarkeit von Molekulardynamik-Codes sind solche Rechnungen auf Hochleistungscomputern aber durchaus durchführbar. Attraktiv erscheint auch die Möglichkeit, während der Simulation (nachdem das System gut thermalisiert ist) die Temperatur langsam zu variieren, um die strukturellen Veränderungen während des Phasenübergangs zu verfolgen. Benutzt man hierzu Überstrukturen unter Aufgabe der kubischen Symmetrie, so eröffnet dies auch den Zugang zu allen auftretenden Gitterverzerrungen.

Auch die Auswertung der Rechnungen kann weit detaillierter durchgeführt werden. Unter anderem verspricht eine Analyse der Geschwindigkeiten (anstelle der Ortsraumtrajektorien) eine bessere Frequenzauflösung, und unter Berücksichtigung von Nullpunktsfluktuationen müsste die Simulationstemperatur reskaliert werden. Die Anwendung der Molekulardynamik auf die Berechnung von Phononenfrequenzen ist beispielsweise in der Arbeit [Dvo98] sehr ausführlich beschrieben.

Literaturverzeichnis

- [Adl62] S. L. Adler,
Quantum theory of the dielectric constant in real solids,
Phys. Rev. **126**, 413 (1962).
- [Bac82] G. B. Bachelet, D. R. Hamann und M. Schlüter,
Pseudopotentials that work: From H to Pu,
Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [Bah69] S. K. Bahl und K. L. Chopra,
Amorphous Versus Crystalline GeTe Films. II. Optical Properties,
J. Appl. Phys. **40**, 4940 (1969).
- [Bar87] S. Baroni, P. Giannozzi und A. Testa,
Green's-Function Approach to Linear Response in Solids,
Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987).
- [Bar01] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso und P. Giannozzi,
Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,
Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [Barr74] T. H. K. Barron und M. L. Klein,
Perturbation theory of anharmonic crystals,
Dynamical Properties of Solids (ed. G. K. Horton und A. A. Maradudin),
Vol. 1, p. 391, North Holland, Amsterdam (1974).
- [Bau98] R. Bauer,
Die Elektron-Phonon-Kopplung in Metallen — eine ab-initio Studie —,
Dissertation, Universität Regensburg, S. Roderer Verlag, Regensburg
(1998).
- [Bea69] A. G. Beattie,
Temperature Dependence of the Elastic Constants of Tin Telluride,
J. Appl. Phys. **40**, 4818 (1969).

- [Bec88] A. D. Becke,
Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,
Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [Bil84] H. Bilz, D. Strauch und R. K. Wehner,
Handbuch der Physik,
Band XXV/2d (ed. S. Flügge), S. 474ff, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo (1984).
- [Bir96] G. Birner,
Ab-initio-Berechnung kubischer Anharmonizitäten,
Diplomarbeit, Universität Regensburg (1996), unveröffentlicht.
- [Bir01] G. Birner,
private Mitteilung.
- [Bor27] M. Born und R. Oppenheimer,
Zur Quantentheorie der Molekeln,
Annalen der Physik, 4. Folge, **84**, 457 (1927).
- [Bor54] M. Born und K. Huang,
Dynamical Theory of Crystal Lattices,
Oxford University Press (1954).
- [Bre71] R. F. Brebrick,
Composition Stability Limits for the Rocksalt-Structure Phase $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_{1-x}\text{Te}_x$ from Lattice Parameter Measurements,
J. Phys. Chem. Solids **32**, 551 (1971).
- [Bri74] L. J. Brillson, E. Burnstein und L. Muldower,
Raman observation of the ferroelectric phase transition in SnTe,
Phys. Rev. B **9**, 1547 (1974).
- [Bru73] A. D. Bruce und R. A. Cowley,
Lattice dynamics of strontium titanate: anharmonic interactions and structural phase transitions,
J. Phys. C **6**, 2422 (1973).
- [Bus77] G. S. Bushmarina et. al.,
Sov.-Phys. Semicond. **11**, 270 (1977).
- [Bus87] A. Bussmann-Holder und H. Bilz,
Unified model of phase transformations and electronic structure of IV-VI semiconductors,

- Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors, World Scientific Publishing Co., Singapore, S. 1237ff (1987).
- [Cep80] D. M. Ceperley und B. J. Alder,
Ground state of the electron gas by a stochastic method,
Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [Cha73] D. J. Chadi und M. L. Cohen,
Special points in the Brillouin zone,
Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [Coc60] W. Cochran,
Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity,
Adv. Phys. **9**, 387.
- [Coc62] W. Cochran und R. A. Cowley,
Dielectric Constants and Lattice Vibrations,
J. Phys. Chem. Solids **23**, 447 (1962).
- [Coh64] M. H. Cohen, L. M. Falicov und S. Golin,
IBM J. Res. Develop. **8**, 215 (1964).
- [dalC93] A. dal Corso, S. Baroni und R. Resta,
Ab initio calculation of phonon dispersions in II-VI semiconductors,
Phys. Rev. B **47**, (1993).
- [Cow63] R. A. Cowley,
The Lattice Dynamics of an Anharmonic Crystal,
Adv. Phys. **12**, 421 (1963).
- [Cow66] R. A. Cowley,
Anharmonic Interactions,
Phonons in perfect lattices and in lattices with point imperfections (ed. R. W. Stevenson), Edinburgh 1966, S. 170ff.
- [Cow68] R. A. Cowley,
Anharmonic crystals,
Rep. Prog. Phys. **31**, 123 (1968).
- [Cow69] E. R. Cowley, J. K. Darby und G. S. Pawley,
The lattice dynamics of tin telluride,
J. Phys. C **2**, 1916 (1969).
- [Deb94] A. Debernardi und S. Baroni,
Third-order density-functional perturbation theory: a practical implementation with applications to anharmonic couplings in Si,
Solid State Comm. **91**, 813 (1994).

- [Deb98] A. Debernardi,
Phonon linewidth in III-V semiconductors from density-functional perturbation theory,
Phys. Rev. B **57**, 12847 (1998).
- [Deb99] A. Debernardi und M. Cardona,
First principles calculation of the real part of phonon self energy in compound semiconductors,
Physica B **263–264**, 687 (1999).
- [Deb00] A. Debernardi,
Anharmonic effects in the phonons of III-V semiconductors: first principle calculations,
Solid State Comm. **113**, 1 (2000).
- [Dei98] G. Deinzer,
Ab-initio-Berechnung von nichtlinearen Suszeptibilitäten, Raman-Tensoren erster Ordnung und nichtlinearen Dipolkoeffizienten,
Diplomarbeit, Universität Regensburg (1998), unveröffentlicht.
- [Dei01] G. Deinzer,
Dissertation, Universität Regensburg, in Arbeit.
- [Dvo98] A. Dvořák,
Untersuchung wasserstoffbedeckter Silizium(111)-Oberflächen mit ab initio Molekulardynamik,
Diplomarbeit, Universität Regensburg (1998), unveröffentlicht.
- [Ero78] R. S. Erofeev,
Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Matter. **14**, 1422 (1978).
- [Fes53] P. M. Moore und H. Feshbach,
Methods of Theoretical Physics,
Part II, S. 1119f, McGraw-Hill New York-Toronto-London (1953).
- [Fis72] G. B. Fisher und W. E. Spicer,
Electronic Structure of Amorphous and Polycrystalline GeTe,
J. Non-Cryst. Solids **8–10**, 978 (1972).
- [Geb00] R. Gebauer und S. Baroni,
Magnons in real materials from density-functional theory,
Phys. Rev. B **61**, R6459 (2000).
- [Gia91] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone und S. Baroni,
Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors,
Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).

- [Gol66] J. Goldak, C. S. Barrett, D. Innes und W. Youdelis,
Structure of Alpha GeTe,
J. Chem. Phys. **44**, 3323 (1966).
- [Gon89] X. Gonze und J. P. Vigneron,
Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids,
Phys. Rev. B **39**, 13120 (1989).
- [Ham79] D. R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang,
Norm-Conserving Pseudopotentials,
Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [Hoh64] P. Hohenberg und W. Kohn,
Inhomogeneous Electron Gas,
Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [Ihm79] J. Ihm, A. Zunger und M. L. Cohen,
Momentum-space formalism for the total energy of solids,
J. Phys. C **12**, 4409 (1979).
- [Iiz75] M. Iizumi, Y. Hamaguchi, K. F. Komatsubara und Y. Kato,
Phase Transition in SnTe with Low Carrier Concentration,
J. Phys. Soc. Jpn. **38**, 443 (1975).
- [Kaw77] H. Kawamura,
Electron-phonon interaction induced phase transition in IV-VI compounds,
Proceedings of the 3rd International Conference on the Physics of Narrow Gap Semiconductors, Warszawa 1977, S. 7ff.
- [Kem76] P. C. Kemeny und M. Cardona,
Photoemission study of the density of valence states and d-core levels in SnTe,
J. Phys. C **9**, 1361 (1976).
- [Ker80] G. P. Kerker,
Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications,
J. Phys. C **13**, L189 (1980).
- [Kob76] K. L. I. Kobayashi, Y. Kato, Y. Katayama und K. F. Komatsubara,
Carrier-Concentration-Dependent Phase Transition in SnTe,
Phys. Rev. Lett. **37**, 772 (1976).
- [Kohn65] W. Kohn und L. J. Sham,
Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,
Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

- [Kohn85] W. Kohn,
Density Functional Theory: Fundamentals and Applications,
Proceedings of the Int. School of Physics "Enrico Fermi", Course LXX-
XIX: Highlights of Condensed-Matter Theory (ed. F. Bassani, F. Fumi
und M. P. Tosi), North-Holland Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo
(1985).
- [Kre96] G. Kresse und J. Furthmüller,
*Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semicon-
ductors using a plane-wave basis set*,
Computational Materials Science **6**, 15 (1996).
- [Lan99] G. Lang, K. Karch, M. Schmitt, P. Pavone, A. P. Mayer, R. K. Wehner
und D. Strauch,
*Anharmonic line shift and linewidth of the Raman mode in covalent
semiconductors*,
Phys. Rev. B **59**, 6182 (1999).
- [LB83] K.-H. Hellwege und O. Madelung,
*Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in
Science and Technology — New Series, Vol. 17: Semiconductors, Sub-
volume f*,
Springer Berlin-Heidelberg-Tokyo (1983).
- [LB84a] K.-H. Hellwege und O. Madelung,
*Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in
Science and Technology — New Series, Vol. 17: Semiconductors, Sub-
volume d*,
Springer Berlin-Heidelberg-Tokyo (1984).
- [LB84b] K.-H. Hellwege und O. Madelung,
*Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in
Science and Technology — New Series, Vol. 13: Metals: Phonon states,
Electron States and Fermi Surfaces, Subvolume c*,
Springer Berlin-Heidelberg-Tokyo (1984).
- [Lin77] M. E. Lines und A. M. Glass,
Principles and applications of ferroelectrics and related materials,
Clarendon Press, Oxford (1977).
- [Lou82] S. G. Louie, S. Froyen und M. L. Cohen,
Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations,
Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).

- [Luc71] G. Lucovsky, R. M. Martin und E. Burnstein,
Localized Effective Charges in Diatomic Crystals,
Phys. Rev. B **4**, 1367 (1971).
- [Luc74] G. Lucovsky und R. M. Martin,
Structure, Bonding and Lattice Dynamical Properties of the IV-VI Compounds,
Physics of four-six compounds and alloys (ed. S. Rabii), S. 93ff, Gordon
and Breach, London (1974).
- [Lud96] W. Ludwig und C. Falter,
Symmetries in Physics. Springer Series in Solid State Physics,
Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1996).
- [Mar71] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss und I. P. Ipatova,
Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation,
Solid State Phys. Suppl. Vol. 3 (2nd ed., Academic Press New York
(1971).
- [Mar74] A. A. Maradudin,
Elements of the Theory of Lattice Dynamics,
Dynamical Properties of Solids (ed. G. K. Horton und A. A. Maradudin),
Vol. 1, S. 1, North Holland, Amsterdam (1974).
- [May96] T. May,
Anharmonische Effekte in der Gitterdynamik von Metallen,
Dissertation, Universität Regensburg (1996), unveröffentlicht.
- [Mel79] J. S. Melvin und D. C. Hendry,
Self-consistent relativistic energy bands for tin telluride,
J. Phys. C **12**, 3003 (1979).
- [Men84] J. Menéndez und M. Cardona,
*Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons
in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects*,
Phys. Rev. B **29**, 2051 (1984).
- [Mon76] H. J. Monkhorst und J. D. Pack,
Special points for Brillouin-zone integrations,
Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [Mul73] L. Muldower,
J. Nonmetals **1**, 177 (1973).

- [Nak80] A. Nakanishi und T. Matsubara,
Bond Orbital Model for IV-VI-Compounds,
Prog. Theor. Phys. **63**, 1 (1980).
- [Nol97] W. Nolting,
Grundkurs Theoretische Physik, Bd. 7: Viel-Teilchen-Theorie,
Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1997).
- [Nov72] A. V. Novoselova *et. al.*,
Prog. Solid State Chem. **7**, 85 (1972).
- [Ota71] Y. Ota und S. Rabii,
Carrier concentration dependence of the optical parameters of SnTe epitaxial films at room temperature,
The physics of semimetals and narrow-gap semiconductors (ed. D. L. Carter und R. T. Bate), Pergamon Press, Oxford, New York (1971).
- [Paw66] G. S. Pawley, W. Cochran, R. A. Cowley und G. Dolling,
Diatomic Ferroelectrics,
Phys. Rev. Lett. **17**, 753 (1966).
- [Per81] J. P. Perdew und A. Zunger,
Self-interaction correction to the density-functional approximation for many-electron systems,
Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [Per86] J. P. Perdew,
Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas,
Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [Per92] J. P. Perdew und Y. Wang,
Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,
Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [Por81] W. Porod und P. Vogl,
Lattice dynamics and phase transitions in IV-VI compounds,
Proceedings of the 4th Internat. Conference on the Physics of Narrow Gap Semiconductors, Linz (1981).
- [Rab85] K. M. Rabe und J. D. Joannopoulos,
Ab initio relativistic pseudopotential study of the zero-temperature structural properties of SnTe and PbTe,
Phys. Rev. B **32**, 2302 (1985).

- [Rab87] K. M. Rabe und J. D. Joannopoulos,
Structural properties of GeTe at $T = 0$,
Phys. Rev. B **36**, 3319 (1987).
- [Rat99] T. Rathgeber,
Ab-initio-Berechnungen zur Statik und Dynamik von ionischen Kristallen am Beispiel von LiF und SnSe,
Dissertation, Universität Regensburg, Verlag Mainz Wissenschaftsverlag, Aachen (1999).
- [Rie65] H. R. Riedl, J. R. Dixon und R. B. Schooler,
The electric-susceptibility hole mass and optic dielectric constant of SnTe,
Solid State Comm. **3**, 323 (1965).
- [Rig95] G. M. Rignanese, P. Ghosez, J. C. Chalier, J. P. Michenaud und X. Gonze,
Scaling hypothesis for corrections to total energy and stress in plane-wave-based ab initio calculations,
Phys. Rev. B **52**, 8160 (1995).
- [Sch94] O. Schütt,
Phononen und Ladungsfluktuationen in Erdalkalioxiden,
Dissertation, Universität Regensburg, Verlag S. Roderer, Regensburg (1994).
- [Schm96] M. Schmitt,
Ab-initio-Berechnungen von anharmonischen Kraftkonstanten in nicht-polaren Materialien,
Diplomarbeit, Universität Regensburg (1996), unveröffentlicht.
- [Schm98] A. Schmid,
Ab-initio-Rechnungen zur Gitterdynamik in Metallen,
Dissertation, Universität Regensburg, unveröffentlicht (1998).
- [Schm99] M. Schmitt,
Phonon-Phonon-Wechselwirkung in Halbleitern,
Dissertation, Universität Regensburg (1999), unveröffentlicht.
- [Sco74] J. F. Scott,
Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions,
Rev. Mod. Phys. **46**, 83 (1974).

- [Sed76] T. Seddon, S. C. Gupta und G. A. Saunders,
Hole Contribution to the Elastic Constants of SnTe,
Solid State Comm. **20**, 69 (1976).
- [Sie01] R. Sietmann,
Speicherlotterie,
c't 21/2001, S. 254ff, Verlag Heinz Heise, Hannover (2001).
- [Smi76] T. F. Smith, J. A. Birch und J. G. Collins,
Low-temperature heat capacity, thermal expansion and Grüneisen parameters for SnTe,
J. Phys. C **9**, 4375 (1976).
- [Sin96] M. Sinzinger,
Gitterdynamik von Zirkon,
Zulassungsarbeit, Universität Regensburg (1996), unveröffentlicht.
- [Ste70] E. F. Steigmeier und G. Harbeke,
Soft Phonon Mode and Ferroelectricity in GeTe,
Solid State Comm. **8**, 1275 (1970).
- [Ste00] B. Steininger,
Ab-initio-Berechnung von Raman-Tensoren in Halbleitern und Halbleiter-Mischsystemen,
Dissertation, Universität Regensburg, Logos-Verlag Berlin (2000).
- [Str87] D. Strauch und R. Becher,
On the ferroelectric properties of SnTe. A shell-model study using the renormalised harmonic approximation,
J. Phys. C **20**, 1641 (1987).
- [Tou77] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor und T. Y. R. Lee,
Thermophysical properties of matter. The TPRC Data Series. Vol. 13: Thermal expansion — nonmetallic solids,
IFI/Plenum, New York, Washington (1977).
- [Trou91] N. Troullier und J. L. Martins,
Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,
Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [Tsu68] R. Tsu, W. E. Howare und L. Esaki,
Optical and Electrical Properties and Band Structure of GeTe and SnTe,
Phys. Rev. **172**, 779 (1968).

- [Tun69] Y. W. Tung und M. L. Cohen,
Relativistic Band Structure and Electronic Properties of SnTe, GeTe, and PbTe,
Phys. Rev. **180**, 823 (1969).
- [Van90] D. Vanderbilt,
Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,
Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [Vin89] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante und J. R. Smith,
Universal features of the equation of state of solids,
J. Phys. Cond. Matt. **1**, 1941 (1989).
- [Wis63] N. Wiser,
Dielectric constant with local field effects included,
Phys. Rev. **129**, 62 (1963) .
- [Zein92] N. E. Zein, V. I. Zinenko und A. S. Fedorov,
Ab initio calculations of phonon frequencies and dielectric constants in A^4B^6 compounds,
Phys. Lett. A **164**, 115 (1992).
- [Zhu67] T. B. Zhukova und A. Zaslavskii,
Sov. Phys. Crystallogr. **12**, 28 (1967).

Dank

Ehre wem Ehre gebührt. An erster Stelle gilt mein Dank meiner Frau Anneke, die mich mitten in diesem Lebensabschnitt aufgefangen und einen neuen, größeren eingeleitet hat. Dankbar bin ich auch dafür, dass sie geduldig eine anstrengende Zeit mitgetragen hat, froh darüber, dass sie “die Physiker so interessant” findet. Es heißt, hinter jedem großen Mann stünde eine große Frau. Manchmal steht aber auch hinter einem kleineren Mann eine große Frau; dann hat Mann Glück gehabt.

Für vieles danken möchte ich Herrn Prof. Dieter Strauch: Für die interessante und herausfordernde Themenstellung, seine uneingeschränkte und ermutigende Unterstützung bei der Durchführung, dafür, dass er mir durch zwei Aufenthalte am Institut Laue-Langevin in Grenoble einen wunderbaren Einblick in die experimentelle Seite unserer Disziplin ermöglicht hat, und auch dafür, dass er mir viele Freiräume, mal für Wichtiges, mal für Interessantes, gewährt hat. Respekt zollen möchte ich ihm für sein vorbildliches Engagement für die Lehre. Nicht zuletzt dadurch hat er mich darin bestärkt, dass mein gewählter Weg in die Zukunft ein guter ist.

Dank gebührt an nächster Stelle Herrn Prof. Ulrich Schröder, der durch seine faszinierende Persönlichkeit und seine beeindruckende Weise, unseren Lehrstuhl zu führen, meine Promotionszeit zu einem sehr wertvollen Lebensabschnitt werden ließ.

Vor allem aber möchte ich auch den Menschen Dieter Strauch und Ulrich Schröder danken. Sie haben mich beide weit mehr gelehrt als die bloße Physik. Sollte es mir gelingen, wenigstens einiges von dem zu behalten, so haben Sie ihre Spuren in meinem Leben hinterlassen.

Es gibt Zeiten, in denen hat man einfach Glück. Zu diesen zählt ganz sicher jene, in der ich Christoph Adler kennen und schätzen gelernt habe. Durch seine kaum zu trübende gute Laune, seinen unschlagbaren Pragmatismus, seine Zuverlässigkeit und sehr vieles mehr hat er ganz wesentlich dazu beigetragen, dass wir eine sehr gute Zeit zusammen erlebt haben, und dass so einiges in meinem Leben gelungen ist. Ich hoffe, und denke, dass diese kostbare Freundschaft noch sehr lange bestehen wird.

Für die gute Zeit am Lehrstuhl möchte ich mich bei allen Kollegen bedanken, die diese Zeit mit mir verbracht haben. Neben meinen weiteren Bürokollegen Marcus

Arnold und Katalin Gaál-Nagy möchte ich hier besonders erwähnen Walter Stigler, Thomas Rathgeber, Thomas Maier (der bestimmt noch der Professor wird, und dabei zu den bodenständigsten Menschen gehört, die ich kenne. So etwas ist beruhigend.), Bernhard Steininger (hoffentlich bald Kultusminister), Jürgen Fritsch, Jochen Schöllmann, Markus Zölfl, Roland Onderka, Bernhard Rieder (vor allem auch für so manches Gespräch über die Welt, die Physik und ihr Verhältnis zueinander), Karin Schmalzl, Josef Kainz und Harald Dobler.

Ganz maßgeblichen Anteil an unserem fabelhaften Arbeitsklima hat Angie Reisser, die sich um all die tausend Kleinigkeiten kümmert und auf alles “weltliche” immer die richtige Antwort weiß (wer fühlte sich nicht jedenfalls an den Titel des Buches von Arundhati Roy erinnert — “Der Gott der kleinen Dinge”). Die Sorge um eine Herde von Physikern ist sicher eine nicht immer banale Aufgabe ...

Bedanken möchte ich mich bei Gerd Birner für so manche sehr hilfreiche fachliche Diskussion. Auch auf die zuvorkommende Hilfsbereitschaft und den enormen Wissensschatz von Andreas Mayer konnte ich mich jederzeit verlassen. Besonderer Dank gebührt Michael Schmitt und Gernot Deinzer, die sehr viel in die Programmierung und Wartung der Störungscodes investiert haben.

Für die harte Korrekturarbeit bin ich Jürgen Fritsch und Andreas Mayer großen Dank schuldig. Für den nichtwissenschaftlichen Teil waren Annekes Korrekturen sehr wertvoll. Sie hat sich redlich bemüht, das sprachliche Niveau hoch und die Struktur der Sätze überschaubar zu halten. Danach noch verbleibende quälende Textpassagen habe ich selbst zu verantworten.

Ein Theoretiker ohne Computer ist ein ziemlich hilfloser Mensch. Für ihre unablässigen Mühen um den Betrieb unserer Rechner danke ich Alexander Dvořák und Stefan Tausendpfund. Als wahre Wunder der Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft haben sich hier Fritz Wunsch und Josef Kainz gezeigt. Herrn Georg Fuchs vom Rechenzentrum danke ich für seine sehr kooperative Betreuung der Großrechner.

Einen besonderen Dank schulde ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Mensa, die mich die ganze lange Zeit über “am Leben gehalten” haben.

Nicht vergessen möchte ich alle meine Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter bei der Frühjahrstagung 2000. Nur durch ihre Hilfe konnte dieses Projekt zu einem großen Erfolg und für mich zu einer sehr schönen und wertvollen Erfahrung werden.

Eine große Bereicherung stellt die Promotionszeit für mich auch durch die schönen Freundschaften dar, die über das Universitätsleben hinaus daraus erwachsen sind. Besonders froh bin ich, auf diese Art Jürgen, Karin, Roland und Simone kennengelernt zu haben.

Unter den vielen guten Freunden, die hier leider nicht alle erwähnt werden können, möchte ich zwei Menschen besonders hervorheben: Christine und Oliver Wutz. Euch bin ich sehr, sehr dankbar für eine lange wertvolle Freundschaft, die mich schon durch vieles begleitet hat, und für ein ermutigendes Vorbild.

Auch bei allen anderen Freunden, die meine vorübergehende "Abwesenheit" in den Phasen hektischster Aktivität ohne Murren akzeptiert haben, stehe ich in tiefer Schuld.

Danken möchte ich der Studienstiftung des deutschen Volkes, dafür, dass sie meine Promotion durch ein Stipendium möglich gemacht hat und auch dafür, dass sie darüber hinaus vieles dazu beigetragen hat, meinen Horizont zu erweitern.

Nun sei der Kreis geschlossen. Um meinen Eltern gebührend zu danken ist dieser Rahmen zu klein, dreißig Jahre sind eine lange Zeit. Danken möchte ich ihnen vor allem für die Gewissheit, nie ohne Stütze dazustehen, wenn es nötig ist, viel Geduld und Verständnis, was wohl nicht immer leicht fiel, und für die Freiheit, die sie mir gelassen haben, zu dem zu werden, was ich wollte.

Möglicherweise ist es nicht schlecht gelungen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Dissertation selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Regensburg, den 17. Dezember 2001